B.T.H. RESEARCH LABORA
LIBRARY, RUGBY.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York • G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris • F. FEIGL - Rio de Janeiro • J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley • H. LIEB - Graz • R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast • M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham • N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien • W. KIRSTEN - Uppsala • A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago • A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge • M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1959
FÜNFTES HEFT
MIT 25 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 29. JUNI 1959

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1959 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1959 Inhaltsverzeichnis 5. Heft

Seite

Shead, A. C. Sublimation Giving Crystals Suited for the Measurement of Profile Angles 657

Chaphekar, M. R. and **T. S. Gore.** Microdetermination of Unsaturation in Organic Compounds 664

Schöniger, W. Fortschrittsbericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II 670

Korkisch, J., P. Antal und **F. Hecht.** Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern nach vorangehender Anreicherung an Amberlite IRA-400 und Dowex-50 693

Schulek, E., E. Pungor, J. Trompler und Frau **Lányi I. Konkoly Thege.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VII 706

Pungor, E. und **I. Konkoly Thege.** Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium 712

Meyer, S. und **O. G. Koch.** Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich. 2. Mitt. 720

Nielsch, W. Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β-Nitroso-α-naphthol durch Ausschütteln mit Chloroform 725

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Chemistry Department, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma

Sublimation Giving Crystals Suited for the Measurement of Profile Angles

By

A. C. Shead

With 3 Figures

(Received February 9, 1959)

Crystals, the angles of which shall be measured for the purpose of identification, must be thin and tabular so that the outlines are located in one plane[2]. In addition, it is desirable that the outlines present simple geometric figures, preferably parallelograms or hexagons related to them. In spite of the apparent absence of a third dimension, the measured profile angles may be either interfacial angles or projections of interfacial angles upon the image plane.

It is obvious that quite rigid conditions must be closely maintained during crystal formation in order to obtain crystals of the above description and to avoid the growth of well-developed three-dimensional crystals with many faces as well as the separation of distorted forms, crystallites and their aggregates, trichites, and crystal skeletons. If suitable crystal plates shall be obtained by sublimation, such factors as temperature, rate and time of sublimation, temperature of the condensing surface, purity and surface area (quantity) of the substance to be sublimed, form and dimension of the sublimation cell, and the condition of the condensing surface – nature of surface, static electric charges – must be taken into account.

Factors Favoring Separation of Thin Plates

Rapid sublimation at too high a temperature gives featureless condensates of little diagnostic value, whereas very slow sublimation at too low a temperature tends to produce well-developed three-dimensional crystals with many facets, which are not suited for the measurement of profile angles. The desired thin crystal plates are favored by an intermediate rate of formation.

Experience has shown that it is advisable to divide solids into two groups: odorous solids which have a high vapor tension at room temperature and should be sublimed at a low temperature and odorless solids which have a low vapor tension at room temperature and should be sublimed at a high temperature. Iodoform and naphthalene are representatives of the first group, Table I. The time of sublimation is determined by the rate resulting from the choice of optimum temperature. When using the apparatus described below and the sublimation temperatures listed in Table I, collecting the sublimate for three to ten minutes will be found appropriate. If the time is too short, the crystals will be small; if too long, the tablets may get thick.

Table I. Sublimation from Slide to Slide

Substance	Sublimation Temperature * °C	Sublimation Time, minutes	Appearance of Sublimate	Profile Angle**
Anthracene.....	150	5	colorless rhomboids, Fig. 3*a, b*	109° 40′
Bromanil	175	5 to 10	yellow rhombus, Fig. 3*c*	109° 10′
Chloranil.....	150	3	greenish yellow rhombus and six sided forms, Fig. 3*g, h, i, j, k*	113° 20′
Iodoform	95	6 to 8	pale yellow regular hexagon	120°
Mercuric Bromide..	175	3.5 to 4	colorless rhombus, Fig. 3*d*	111° 00′
Mercuric Iodide ...	165	2.5 to 6	yellow rhombus, Fig. 3*e*	115° 24′
			rhomboid, Fig. 3*f*	115° 24′
Naphthalene	45	5	rhomboid	108° 10′

* The temperature may vary within ± 5° C.

** The reported profile angles are averages and their precision is estimated as ± 15′.

In all instances, it was found necessary to preheat the receiving slide to the sublimation temperature before placing it upon the cell. This precaution prevents the rapid separation of formless condensates and has been recommended already in 1868 by *H. J. Waddington*[1]. Obviously, the receiving slide must not be heated to the melting point of the substance since this could lead to the collection of a liquid condensate.

The condition of the condensing surface is critical in general, and the impression may prevail that this surface should be clean. It has

been found in these laboratories, however, that a light film of grease is very favorable to the separation of thin plates as needed for angular measurements. Consequently, sebum from the fingers or face is deliberately applied to the condensing surfaces. Fig. 2 shows typical sublimates with the distribution of crystals and shape of the tablets as obtained by this procedure.

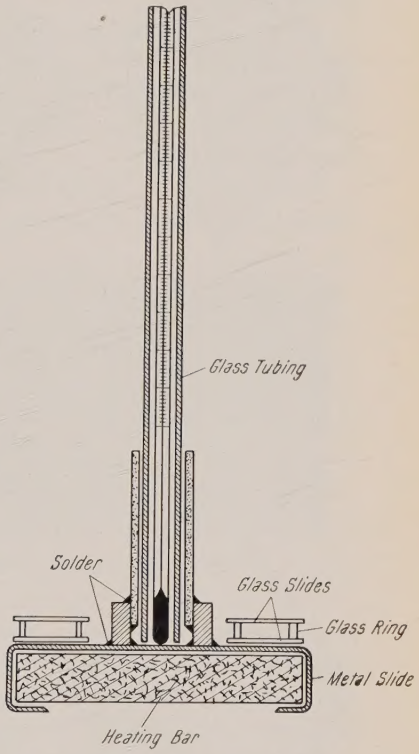

Fig. 1. Cross Section Through Slide of Gradient Hot Bar

Apparatus and Procedure

For heating serves a gradient hot bar of metal, about 100 cm × 7.5 cm × ×1.2 cm thick, which is supported in a horizontal position and heated at the center by means of a Bunsen burner. On the bar travels a thin metal slide, 3 cm wide and hooked to the under side of the bar by lugs to keep it from tipping over. The center of the slide, Fig. 1, carries a short thermometer well which is wide enough to accomodate a glass tube that shields the thermometer against drafts.

The sublimation cells consist of two standard microscope slides separated by a glass ring which is 4 mm high and has an inside diameter of 16 mm. They are placed upon the metal slide on both sides of the thermometer well. The data of Table I assume the use of such cells, but in general the dimensions of the sublimation cell may have to be changed to suit the nature of the material under examination.

The surface of the receiving slide is slightly greased with sebum from the fingers or face and then wiped to leave only an invisible film. The cell with an auxiliary cover slide and the receiving slide are then separately heated to the selected sublimation temperature. When this has been reached, the cell is opened and a small quantity of the material is introduced, whereupon the cell is quickly covered with the warm receiving slide. Sublimation temperatures and times are listed in Table I. These are chosen to supply to the condensing surface the vapor emitted by a small quantity of the material at a reasonable rate which, however, is insufficient to permit the formation of a continuous film of condensate.

A sublimate of chloranil may be kept for months and will show little change. Good sublimates are obtained over a relatively wide range of temperatures and sublimation times, and chloranil from four different reputable sources appeared to be of excellent quality and gave identical profile angles.

Sublimates of bromanil may be kept for years without showing much change, but bromanil is usually impure and should be purified by sublimation[1] before attempting to get crystals for angle measurements. Tribromophenol bromide is generally found to be actually bromanil.

With very volatile substances such as naphthalene, steps must be taken to prevent volatilization while the sublimate is investigated and

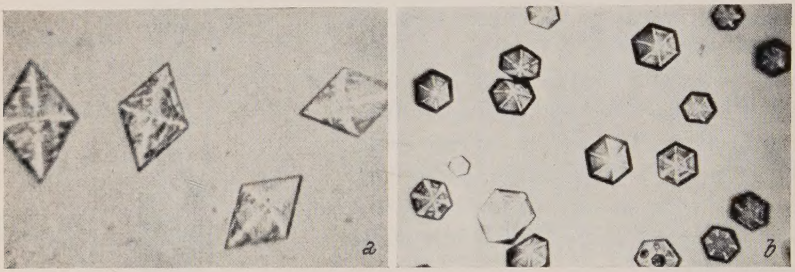

Fig. 2. Characteristic Sublimates of (*a*) Chloranil and (*b*) Iodoform

photographed. The microscope slides forming floor and ceiling of the sublimation cell are clamped to the ring by placing rubber bands over the ends of the slides. The cell is then handled as a unit and placed as such upon the stage of the microscope.

Mercuric iodide must be measured and photographed promptly since the pale yellow rhombs soon change to the red modification.

Occurrence of different modifications makes it generally advisable to distinguish crystals forming from the vapor phase (obtained by sublimation) from crystals separating from a melt, which may have different habit and angles. Experiences indicate that it should be feasible to obtain crystals suitable for the determination of profile angles by distilling the substances and controlling the crystallization of the condensed droplets by the selection of proper temperatures.

Measurement of Profile Angles

The angles are determined on selected perfect crystals of the simplest geometric form available, preferably parallelograms, the whole silhouette of which is simultaneously in focus.

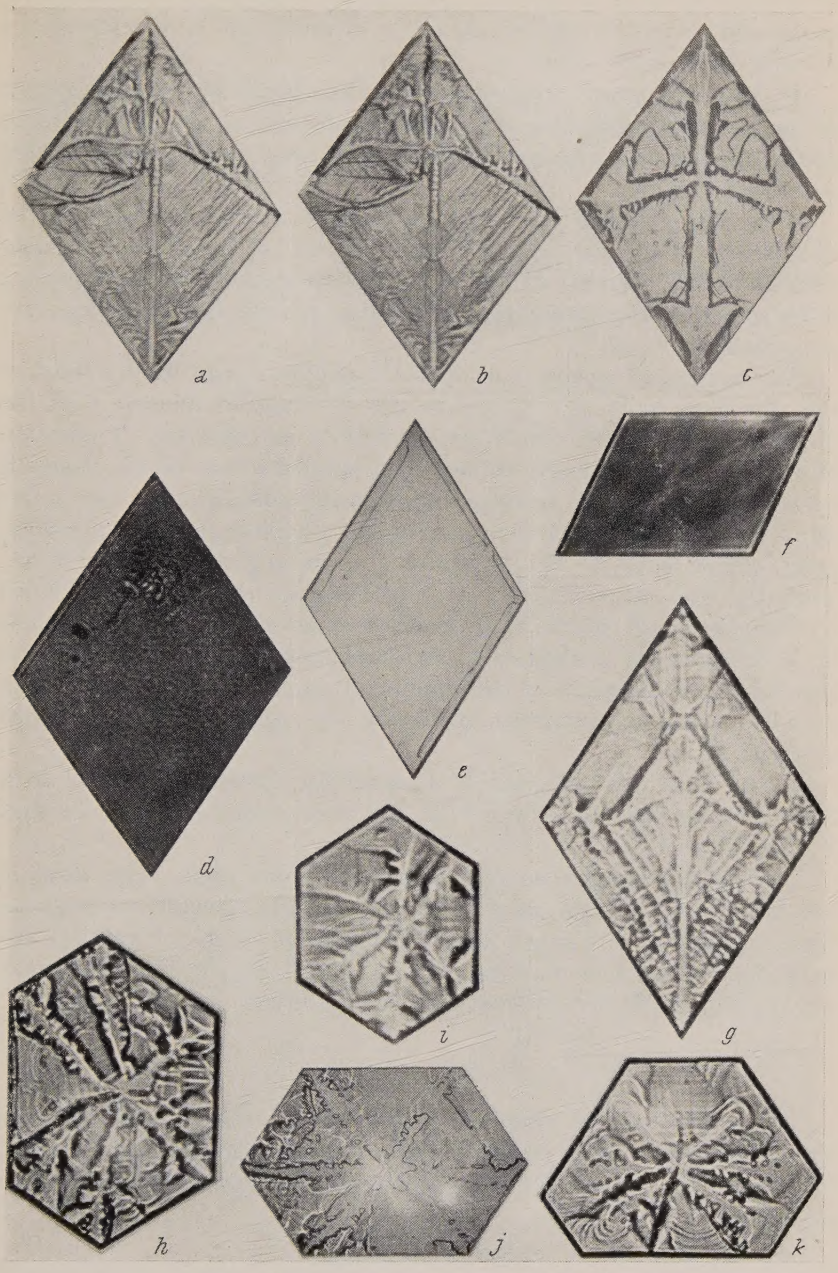

Fig. 3. Thin Crystal Plates Obtained by Sublimation: *a* and *b* Anthracene; *c* Bromanil; *d* Mercuric Bromide; *e* and *f* Mercuric Iodide; *g*, *h*, *i*, *j*, and *k* Chloranil

If only one kind of simple parallelograms is found, the two different angles add up to 180 degrees and either of them may be considered the characteristic profile angle.

If, however, more complicated geometric forms appear in addition to simple parallelograms, the basic parallelogram, its characteristic profile angle, and the derived forms may be recognized by the following simple reasoning.

Five- and six-sided forms may be thought to originate when one or two corners of the basic parallelogram are cut off by an edge forming parallel to the diagonal of the basic parallelogram. The consequences differ somewhat depending upon whether or not the basic parallelogram is equilateral or not.

The equilateral square or rhombus is readily recognized by the fact that the cross hairs of the eyepiece can be made to coincide with the diagonals of the form, which are vertical to one another. Truncation of a corner or two opposite corners by a parallel to one of the diagonals leads to a symmetrical pentagon or hexagon with only one new angle $B = (720 - 2\,A)/4$ if A is the characteristic profile angle of the parallelogram, Fig. 3, g to k. This condition for the angles remains in force, when the true nature of the basic parallelogram (equilateral) is hidden by unequal rate of growth which causes a square to appear as a rectangle or a rhombus, as a rhomboid. In such instances, truncation occurs parallel to the diagonals of the equilateral rhombus specimens of which may be found in the sublimate; obviously, the angles A and B are related as given above.

If the basic parallelogram is a rhomboid, truncation parallel to a diagonal must lead to a form with two new angles B and C so that $2\,A + 2\,B + 2\,C = 720$.

Derived parallelograms with entirely different angles than those of the basic parallelogram may occur and may be thought to originate from a suppression of a pair of parallel sides of a derived hexagon and extension of the four remaining sides. Such complications, however, may be avoided by use of proper growth conditions.

Summary

The conditions are specified, which lead to thin crystal plates of simple geometric form suited for the measurement of profile angles. The reasoning toward the recognition of the typical profile angle is indicated.

Zusammenfassung

Die Bedingungen zur Ausbildung dünner Kristallblättchen von geometrisch einfachem Umriß werden angegeben. Die charakteristischen Profilwinkel

werden am besten an Parallelogrammen bestimmt; es wird aber gezeigt, wie sie auch an Polygonen erkannt werden können.

Résumé

Spécification des conditions qui conduisent à l'obtention de plaques cristallines minces de forme géométrique simple appropriée à la mesure des angles de profil. Indications du raisonnement qui permettent de reconnaître l'angle de profil typique.

Literature

[1] *L. Kofler* and *A. Kofler*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Vienna and Leipzig: Haim & Co. 1936.

[2] *A. C. Shead*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 432.

Department of Chemical Technology, University of Bombay, Matunga, Bombay-19, India

Microdetermination of Unsaturation in Organic Compounds

By

M. R. Chaphekar* and **T. S. Gore**

With 1 Figure

(Received February 20, 1959)

Microdeterminations of active hydrogen and of unsaturation have become increasingly important for the investigation of structure and have been used extensively in some of the larger micro analytical laboratories. Recently[1], a procedure for the microdetermination of active hydrogen in organic compounds has been described by us, which uses lithium-aluminum hydride and a modification of the apparatus of *Roth*. Now, the same apparatus is applied to the microdetermination of unsaturation by means of palladium on activated carbon. This removes the necessity of providing two separate pieces of apparatus for these two important tasks of a micro analytical laboratory.

Several authors[2–7] have described micro or semimicro apparatus for hydrogenation. The apparatus adopted by the one of us for the microdetermination of active hydrogen is admirably suited for the performance of microhydrogenation also. It is simple in construction and easily assembled. Contamination of the reaction mixture with the lubricant on the ground joint is avoided by fusing its inner part to the reaction vessel *A*, which permits restricting use of lubricant to the outer surface of the latter. The efficiency of the magnetic stirrers gives quick saturation of the catalyst and rapid completion of the hydrogenation reaction. The use of standard tapers makes it possible to dry simultaneously a number of reaction vessels so that several determinations may be carried out in quick succession. For control of the temperature, the buret is surrounded by a glass jacket, through which water of room temperature is circulated, and the reaction flask may be readily immersed in a supply

* Present address: Roche Products Private Ltd., Bombay, India.

of such water held ready in a 400-ml beaker. Thus only a small part of the gas in the apparatus is exposed to temperature fluctuations so that the determinations may be carried out in any room not exposed to severe temperature changes.

Apparatus

The apparatus, Fig. 1, is essentially the same as the one recommended for the microdetermination of active hydrogen[1]. It has a gas buret combined with a manometer[8] and graduated so that the divisions correspond

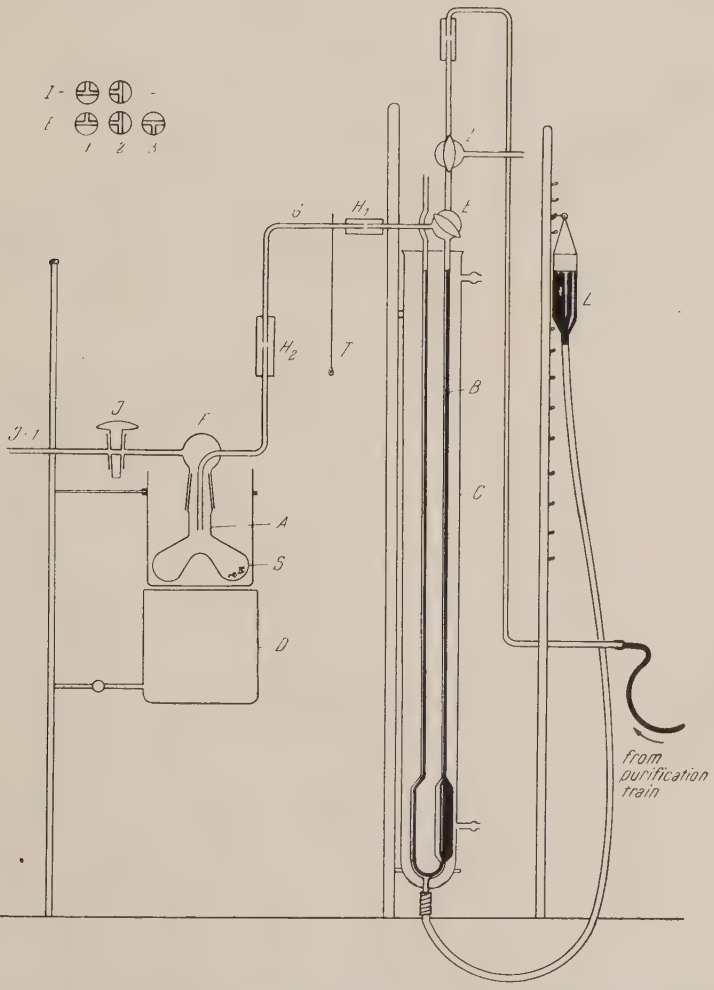

Fig. 1. Modified Apparatus of *Roth* for the Determination of Unsaturation. *A*, reaction vessel; *B*, 7-ml gas buret with manometer and levelling bulb; *C*, water jacket; *D*, magnetic stirrer

to 0.02 ml. The reaction flask has the shape of an inverted *Y* carrying two bulbs of 26- to 28-mm diameter and 10-ml capacity. The neck of the vessel is fused to the inner part of an interchangeable ground glass joint[11], the outer part of which carries two capillary tubes: the outlet fitted with stopcock *J* and the connection to the gas buret. The short pieces H_1 and H_2 of thick-walled rubber tubing give the necessary flexibility. The arms of tubing *G* of 1- to 1.5-mm bore and 7-mm outer diameter are about 10 cm long. A 400-ml beaker, supported by the movable magnetic stirrer[9], provides the temperature bath already mentioned.

The purification train for the hydrogen gas starts with a combustion tube of vitreous silica, 8 to 10 mm in diameter and 16 cm long, which contains two platinum stars and is heated to about 750° C by a standard electric microfurnace of 12-cm length. This effectively removes any oxygen present in the gas, and the water is taken up by a U-tube containing Anhydrone which is then followed by a bubbler and a second U-tube packed with glass wool. The bubbler contains a few milliliters of the solvent used in the reaction flask so that the hydrogen becomes saturated with its vapor. The glass wool of the second U-tube prevents mechanical carry over of the solvent.

Reagents

Catalyst. A 30% palladium-on-carbon catalyst was prepared according to *Vogel*[10] and was stored in a tightly stoppered bottle kept over phosphorus pentoxide.

Acetic Acid. "Redistilled" acid was used exclusively.

Procedure

Hydrogen gas from a cylinder is dried by passing it through sulfuric acid, Anhydrone, and phosphorus pentoxide before it enters the purification train described above. With stopcock *I* in the position *I-1*, the gas is allowed to escape into the atmosphere while the furnace is heating up. The furnace is switched on after adjusting the pressure of the hydrogen to give a flow rate of 25 to 30 ml per minute.

By means of a charging tube, 4 to 6 mg of sample is introduced into one of the bulbs of the reaction vessel *A*; the amount of sample may be adjusted to the hydrogen consumption by the compound. The other bulb of the vessel receives about 25 mg of palladium catalyst, which is added with a suitable spoon, two glass encased iron wires of 1- to 1.2-mm diameter and 7- to 9-mm length to serve as stirrers, and 3.5 to 4.5 ml of the acetic acid. The reaction vessel is then immediately attached to the apparatus, whereby the ground joint is secured with a light application of Apiezon grease[12] and the use of metal springs.

When the furnace in the purification train has reached the operating temperature of about 750° C, stopcocks *I* and *E* are turned to positions *I-2* and *E-2* and the apparatus is swept out with dry hydrogen gas. To this end, stopcock *J* is opened. The opening of the capillary *J-1* is closed with the finger tip, and the buret *B* is filled with the gas by lowering the mercury levelling bulb *L*; then the finger is lifted off the opening, and the gas is expelled from the buret by raising the levelling bulb. The sweeping is repeated several times to assure complete removal of air from the buret. The latter is finally filled with mercury up to the stopcock *E* which is then turned to position *E-1*, whereupon the apparatus is swept with hydrogen for 30 more minutes. Then stopcock *J* is closed, and stopcock *E* is turned to position *E-2* to fill the buret with hydrogen. Finally, stopcock *I* is given a 45-degree turn to close all its connections, and stopcock *E* is turned to position *E-3*, which connects the buret with the reaction vessel.

For saturating the catalyst with hydrogen, a positive pressure of about 1 cm mercury is continuously maintained by raising the levelling bulb while the acid-catalyst mixture is vigorously stirred. An excess pressure at the start may be easily corrected by opening stopcock *J* for a moment. After about 30 minutes, the gas volume should become constant. When this happens, the reaction vessel *A* is immersed in water having the same temperature as the water circulating through jacket *C* and, after 10 minutes, atmospheric pressure is established in the buret by bringing the three mercury menisci to the same level. The buret reading, the barometric pressure, and the temperature of the water in the beaker are recorded. To make certain that the catalyst is saturated with hydrogen, the stirring is continued for another period of 10 minutes, and the gas volume is read again. The final buret reading is recorded together with the barometric pressure and the temperature of the water.

To start the reaction, the catalyst mixture and the two stirring rods are transferred to the bulb containing the weighed sample by suitable tilting the reaction vessel. The reaction mixture is vigorously stirred until the hydrogen uptake ceases, which will happen after about 20 minutes, and the stirring is then continued for 10 more minutes; during all this time, the hydrogen pressure is held close to 1 cm mercury above atmospheric pressure, and care is taken never to exceed this value. When the reaction is complete, the reaction vessel is again immersed for 10 minutes into water of room temperature, and buret reading, barometric pressure, and temperature of water are recorded as before.

The hydrogen number, i. e., the weight of substance reacting with one mole of hydrogen, is calculated from the data according to *Ogg* and *Cooper*[4].

Results

A number of determinations were carried out with the described procedure, and the results are briefly summarized in Table I. The initial buret readings were between 2 and 5 ml, and the final ones, between 1 and 2 ml. The temperature of the room (and water in the jacket) averaged 31° C, and the barometric pressure varied from 752 mm to 760 mm. It may be seen that the obtained hydrogen numbers agree quite well with the computed ones and that also the precision is quite satisfactory.

Table I. Determination of Unsaturation

Substance	Weight of Sample mg	Hydrogen Number	
		Found	Calculated
Cinnamic Acid	3.560	148.6	148
	4.579	148.6	
	4.451	151.1	
Maleic Acid	5.247	116.3	116
Fumaric Acid	6.976	114.5	116
	5.950	114.4	
Sorbic Acid	6.051	56.95	56
	5.042	56.46	
Aconitic Acid	7.451	173.2	174
	7.650	174.0	

Acknowledgment

The authors wish to thank Dr. *G. D. Shah* of the Indian Institute of Technology, Bombay, for his keen interest during the course of this investigation.

Summary

A simple procedure for the microdetermination of unsaturation or hydrogen number of organic compounds is described, which uses a palladium-on-carbon catalyst in acetic acid and a modification of the apparatus of *Roth*.

Zusammenfassung

Ein einfaches Verfahren für die Mikrobestimmung der Wasserstoffzahl organischer Substanzen mit Palladiumkohle als Katalysator, Eisessig als Lösungsmittel in einer modifizierten Apparatur nach *Roth* wird beschrieben.

Résumé

Description d'une technique simple de microdétermination de l'insaturation ou indice d'hydrogène des composés organiques; à cette fin on emploie un catalyseur de charbon palladié dans l'acide acétique ainsi qu'une modification de l'appareil de *Roth*.

Literature

[1] *K. N. Arjungi, R. S. Kulkarni,* and *T. S. Gore,* J. Sci. Indust. Res. **17 B,** 459 (1958).

[2] *I. B. Jones* and *E. J. Seiferle,* Analyt. Chemistry **13,** 841 (1941).

[3] *A. N. Prater* and *A. J. Haagen-Smit,* Analyt. Chemistry **12,** 705 (1940).

[4] *C. L. Ogg* and *F. J. Cooper,* Analyt. Chemistry **21,** 1400 (1949).

[5] *A. F. Colson,* Analyst **79,** 98 (1954).

[6] *C. Weygand* and *A. Werner,* J. prakt. Chem. **149,** 330 (1937).

[7] *H. E. Zaugg* and *W. M. Lauer,* Analyt. Chemistry **20,** 1022 (1948).

[8] Arthur H. Thomas & Co., Philadelphia, U. S. A., Catalogue No. 9235-R.

[9] Arthur H. Thomas & Co., Philadelphia, U. S. A., Catalogue No. 5936-R.

[10] *A. I. Vogel,* Practical Organic Chemistry. London: Longmans Green and Co. 1948. p. 823.

[11] B-14 conical ground-glass joint conforming to British Specification 572: 1950 and manufactured by Quickfit and Quartz Ltd., 1 Albemarle Street, London W-1.

[12] Shell Chemicals Ltd., London.

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Fortschrittsbericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II*

Von

W. Schöniger

(Eingegangen am 2. März 1959)

Seit dem letzten zusammenfassenden Bericht über neue Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Mikroelementaranalyse[1] sind wieder zahlreiche Mitteilungen erschienen, über die im folgenden zusammenfassend berichtet werden soll.

Steyermark[2] gibt einen Überblick über die historische Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse und bringt Empfehlungen für den Aufbau und die Einrichtung, bzw. die Analysenmethoden eines Mikrolaboratoriums. *Kuck*[3] weist in einer ausgezeichneten Arbeit darauf hin, daß trotz Einführung modernster — meist physikalischer — Methoden, die Preglschen Verfahren ständig weiterentwickelt werden und ihre Bedeutung beibehalten. *Kirsten*[4] berichtet in zwei Arbeiten über Ultramikromethoden, die zum größten Teil vom Verfasser ausgearbeitet wurden; *Wilson*[5] gibt einen allgemeinen Überblick über das gleiche Gebiet. Moderne Verbrennungsapparate werden von *Zimmermann*[6] beschrieben, *Ingram*[7] referiert über Schnellverbrennungen, *Kôno*[8] beschreibt eine Vorrichtung für die automatische Regulierung des Verbrennungsvorganges. Schließlich sollen hier noch Arbeiten von *Ogg*[9] und von *Večeřa* und *Šnobl*[10] erwähnt werden. Letztere bringen Beispiele für die statistische Auswertung einiger elementaranalytischer Methoden, ersterer berichtet über Neuerungen auf dem Gebiet der organischen Mikrochemie. *Canal*[11] gibt eine kurze geschichtliche Darstellung der organischen Elementaranalyse bis zur Entwicklung der Preglschen Verfahren.

Waagen und Laboratorium

Hull[12] studierte die Temperatureinflüsse auf die Genauigkeit einer Mikrowaage. Er kommt zur Feststellung, daß bei einer Raumtemperatur

* Literatur von 1956 bis 1958 berücksichtigt.

von 30° C die Genauigkeit 1 μg beträgt, während bei 25° C bereits ein Einfluß der Körperwärme des Wägenden festzustellen ist. In mehreren Arbeiten untersucht *Mitsui* mikroanalytische Waagen. Er referiert über die Gründe für das Abwandern des Nullpunktes[13], über die Eignung verschiedener Materialien für Lager und Schneiden[14] und über die Genauigkeit der Balkenlagerung bei verschiedenen Typen von Arretierungen[15]. *Hess* und *Thomas*[16] beschreiben eine Mikrogramm-Waage mit Spitzenlagerung, die bei einer Maximalbelastung von 500 mg eine Genauigkeit von $\pm$ 0,5 μg aufweist. *Peterson*[17] gibt Einzelheiten über die Konstruktion einer registrierenden Mikrowaage an. Eine Quarzbalken-Mikrowaage, die auf dem Prinzip der Gasdichtewaage beruht und mit der Massenänderungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10^{-7} g feststellbar sind, wird von *Czanderna* und *Honig*[18] beschrieben. Eine andere Quarzbalkenwaage mit elektrischer Ablesung wurde von *Mayer* und *Behrndt*[19] konstruiert und für die Bestimmung monoatomarer Schichten im Höchstvakuum verwendet. *Bushuk* und *Winkler*[20] referieren über eine selbstkonstruierte Quarzspiralen-Torsionsmikrowaage, die weitgehend temperaturunabhängig ist, eine Empfindlichkeit von 0,163 $\pm$ 0,002 mg/mm aufweist und für Gasadsorptionsmessungen verwendet wurde.

Ein Tisch für die erschütterungsfreie Aufstellung von Waagen wird von *Steyermark* und Mitarbeitern[21] angegeben. Ein Betonsockel wird auf starken Federn aufgestellt und mit Holz verkleidet. Eine ähnliche Konstruktion beschreiben *Gage* und *Sullivan*[22], die an Stelle der Federn eine Spezialdämpfungsmasse verwenden. Weitere vibrationsfreie Tische werden von *Bowers* und *Long*[23] sowie von *Lutzek* und *Busslajew*[24] angegeben.

Von allgemein verwendbaren Laboratoriumsgeräten sei hier noch das Kapillarphotometer von *Gorbach*[25] erwähnt, das die Verwendung von 100 mm langen Kapillarküvetten gestattet.

Schuele und *McNabb*[26] beschreiben eine Wägetechnik für kleine Mengen hygroskopischer und flüchtiger Flüssigkeiten. Eine 1-ml-Tuberkulin-Spritze wird als Wägebürette verwendet. *Pickhardt* und Mitarbeiter[27] berichten über eine Wäge- und Arbeitstechnik für pyrophore und hygroskopische Substanzen, die allgemein anwendbar ist. Als Vielzweck-Standardsubstanz für die organische Mikroanalyse wird von *Smith*[28] 5-Chloro-4-hydroxy-3-methoxy-benzyl-isothioharnstoffphosphat empfohlen und dessen Herstellung beschrieben.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Die British Standards Institution hat ihre 1950 herausgegebenen Normvorschriften für die Apparatur zur mikroanalytischen C-H-Bestimmung revidiert[29]. Wesentliche Änderungen beinhalten die Vorschriften, daß ausschließlich Verbrennungsrohre aus Quarz verwendet werden sollen und daß an Stelle von Gummiverbindungen auch solche aus

Kunststoff verwendet werden können. *Kainz*[98] und *Körbl*[262] berichten in Sammelreferaten über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der C-H-Bestimmung. *Večeřa* und *Synek*[30] beschreiben eine automatische Verbrennungsapparatur und geben in der gleichen Arbeit eine Vorschrift zur Herstellung von Bleidioxyd. *Canal*[31] kommt auf Grund zahlreicher Vergleichsanalysen zur Feststellung, daß das Bleidioxyd bei richtiger Handhabung keinen merkbaren Einfluß auf die Güte der Analysenresultate hat. Von *Bobrański*[32] wird eine automatische Apparatur zur Zentigrammanalyse angegeben. Das Erhitzen des Platinschiffchens mit der Einwaage erfolgt mittels eines Hochfrequenzgenerators, der durch den Sauerstoffdruck im Verbrennungsrohr gesteuert wird. Für die Wasserabsorption wird entwässertes $CoCl_2$ empfohlen. In einer Reihe von Arbeiten untersuchen *Mizukami* und Mitarbeiter[33,34] die Fehlerquellen bei der Analyse N-freier Substanzen in nur mit CuO gefüllten Verbrennungsrohren. Hauptursachen für auftretende Blindwerte sind die Gummiverbindungen der Absorptionsröhrchen und mangelhaftes Wischen der Röhrchen. Jahreszeitliche Schwankungen der Analysenwerte, bedingt durch die verschiedene Luftfeuchtigkeit, haben *Kôno* und Mitarbeiter[35] beobachtet. *Kurihara*[36] verkürzt die Analysendauer durch größere Gasstromgeschwindigkeit. Die von *Cross* und *Wright*[37], bzw. von *Hussey* und Mitarbeitern[38] für die Absorption der Stickoxyde empfohlenen Reagenzien Trishydroxylaminphosphat und Ammoniumsulfamat wurden von *Mizukami*[39,40] auf ihre Wirksamkeit geprüft. Letzteres ist nach kurzer Zeit bereits erschöpft. *Pickhardt* und Mitarbeiter[27] beschreiben eine erprobte Verbrennungstechnik für pyrophore und hygroskopische Substanzen. *Kuck*, *Altieri* und *Arnold*[41] beschreiben einen kleinen Kugelschliff, der an Stelle der Gummiverbindungen im Absorptionsteil der C-H-Apparatur mit Vorteil verwendet wird, wie eine statistische Untersuchung zeigt[42].

Ingram und *Lonsdale*[43] zeigen, daß die Verbrennung im leeren Rohr auch für Halbmikro-C-H-Bestimmungen verwendet werden kann, nur muß die MnO_2-Menge zur Absorption der Stickoxyde erhöht werden. *Charlton*[44] beschreibt ein modifiziertes „leeres Rohr" für die Analyse P- und F-haltiger Substanzen. Auch *Hazenberg*[45] und *Robertson* und Mitarbeiter[46] geben Modifikationen der oben erwähnten Apparatur an; in beiden Arbeiten wird die Verwendung eines geraden Verbrennungsrohres vorgeschlagen.

Körbl[47] berichtet zusammenfassend über die von ihm eingeführte Methode unter Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Verbrennungskatalysator. Eine weitere Arbeit desselben Autors befaßt sich mit der Anwendung dieser Methode für die Analyse von Organosiliciumverbindungen[48]. Explosionsartige Verbrennung flüchtiger Verbindungen kann vermieden werden, wenn das Rohr vor dem Katalysator abwechselnd mit Schichten von Silberwolle

und Asbest gefüllt und eine spezielle Verbrennungstechnik angewendet wird. *Horáček* und *Körbl*[49] teilen ferner mit, daß sich nach Einfügen einer Schicht von Pb_3O_4 auf Bimsstein am Ende der Rohrfüllung auch organische Fluorverbindungen analysieren lassen. *Lysij* und *Zarembo*[50] stellen fest, daß die ausschließliche Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat genügt, um P- und F-haltige Verbindungen analysieren zu können. Über ihre ausgezeichneten Erfahrungen mit der Körblschen Methode berichten *Okáč* und *Vrchlabský*[51] sowie *Pella*[52]. Dieser studierte die Ursachen für auftretende Blindwerte und schlägt einige Vorsichtsmaßnahmen zu deren Beseitigung vor. Man muß vor allem positive, durch thermische Effekte — wie Erwärmung der Röhrchen und höhere Ausgangstemperatur der Verbrennungsgase — bedingte Gewichtsänderungen des Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchens vermeiden. Das Schiffchen soll im geschlossenen Rohr magnetisch verschoben werden[53]. Die thermische Zersetzung des Silberpermanganats wurde von *Šantava* und *Körbl*[54] untersucht. Bei 480 bis 500° C ist der Zerfall ohne faßbare Zwischenverbindungen beendet, die Zusammensetzung des Produktes entspricht der Formel $AgMnO_2$. Metallisches Silber ist am Mangandioxyd atomar-dispers verteilt. Weitere Katalysatoren hoher Wirksamkeit werden von *Horáček* und *Körbl*[55] beschrieben. Im Prinzip handelt es sich um Metalloxyde (Fe, Mn, Ce, Co), die fein verteiltes Silber enthalten. *Večeřa* und Mitarbeiter[56,57] empfehlen die Verwendung von Co(II)-Co(III)-oxyd auf Asbest als Verbrennungskatalysator und geben genaue Vorschriften für dessen Herstellung sowie für die Ausführung der Analysen an. Auch diese Methodik bewährt sich ausgezeichnet.

Nach *McCoy* und *Bastin*[58] können organische Fluorverbindungen einwandfrei verbrannt werden, wenn sich am Anfang der Rohrfüllung eine Schicht von gekörntem Magnesiumoxyd befindet. Stickoxyde werden zwischen dem H_2O- und CO_2-Röhrchen an MnO_2 absorbiert. *Gelman* und Mitarbeiter[59] empfehlen für die Analyse fluorhaltiger Substanzen, die Einwaage in einem Quarzschiffchen vorzunehmen und dieses dann mit ausgeglühtem MgO zu füllen. Für die Verbrennung von Verbindungen, die Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten, empfiehlt *Kissa*[60], die Substanz mit der 6- bis 8fachen Menge WO_3 zu überschichten und die Temperatur des beweglichen Brenners auf zirka 900° C einzustellen. Die Vorteile gegenüber der Verwendung von V_2O_5 sind der höhere Schmelzpunkt, keine Sublimation, leichtes Entfernen aus dem Platinschiffchen und geringe Hygroskopizität. Organische Borverbindungen mit B-C-Bindungen geben nach *Arthur* und Mitarbeitern[61] bei den üblichen Verfahren zu tiefe Resultate. Die Anwendung einer höheren Temperatur des beweglichen Brenners (1000 bis 1100° C) und einer speziellen Rohrfüllung behebt diesen Fehler.

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit Verfahren, bei denen neben C und H gleichzeitig noch andere Elemente quantitativ bestimmt werden können. *Korshun* und *Ševeleva*[62] absorbieren vorhandenes Halogen quantitativ in einem mit Silber gefüllten Absorptionsapparat bei 550 bis 600° C und empfehlen in der gleichen Arbeit die Verwendung eines Pt-Katalysators, um C-Verluste durch CO-Bildung zu vermeiden. *Klimova* und *Bereznitzkaya*[63] teilen mit, daß vorhandenes Silicium mitbestimmt werden kann, wenn man die Einwaage in einer Quarzkapsel mit ausgeglühtem Asbest bedeckt und diese vor und nach der Analyse wägt, da das Si am Asbest zurückgehalten wird. Gleichzeitig vorhandenes Halogen wird, wie oben beschrieben, an Ag zurückgehalten und quantitativ bestimmt. Bei Tetraalkylsilanen und Substanzen, die bei der Verbrennung Siliciumcarbid statt SiO_2 geben (3 Halogene oder 1 Halogen + 1 H am Si) wird der Asbest mit Cr_2O_3 vermischt und 1 Tropfen Wasser zugesetzt, dessen Gewicht vom totalen Gewicht des nach der Verbrennung erhaltenen Wassers abzuziehen ist[64]. Das eben beschriebene Verfahren kann auch für die gleichzeitige Mitbestimmung von Si und S verwendet werden[65]. Das silbergefüllte Absorptionsröhrchen wird auf 700° C erhitzt und hält die Schwefeloxyde zurück, die vom Asbest-Cr_2O_3-Gemisch nicht absorbiert werden. Wird die Quarzkapsel statt mit dem Asbestgemisch mit geätztem Quarzgries gefüllt, so kann gleichzeitig der S- und P-Gehalt mitbestimmt werden, sofern die Substanzen nur C, H, O, N, S und P enthalten[66]. Alle diese Methoden arbeiten mit hoher Sauerstoffstromgeschwindigkeit und praktisch „leerem Rohr". *Mizukami* und Mitarbeiter[67] modifizierten die Methode von *Stragand*[68] zur gleichzeitigen Schwefelbestimmung, indem sie an Stelle des Platinkatalysators eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle verwenden. *Sokolova*[69] empfiehlt für die gleichzeitige Schwefelbestimmung Silberbimsstein als Absorbens für Schwefeloxyde. Wird die Einwaage mit der 2- bis 3fachen Menge fein pulverisierten Quarzes vermischt, so kann gleichzeitig vorhandenes Alkalimetall aus der Gewichtszunahme quantitativ bestimmt werden; die Verbrennungstemperatur soll 850 bis 900° C betragen[70]. Nach *Korshun* und Mitarbeitern[71] kann Fluor bei der C-H-Bestimmung von Substanzen, die außerdem P, B, Si, Halogene, S und N enthalten, mit erfaßt werden, wenn man im Sauerstoffstrom über einer 150 bis 180 mm langen Schicht von granuliertem MgO bei 1000° C verbrennt. Dieses befindet sich in einer Quarzhülse mit Gitterboden. Die Hülse wird nach der Analyse mit überhitztem Wasserdampf bei 1000° C behandelt, wodurch letzten Endes Fluorwasserstoff entsteht, der maßanalytisch bestimmt wird. *Mázor*[72] verwendet als Oxydations- und Absorptionsmittel für Fluorwasserstoff Pb_3O_4. Dieses befindet sich als dünne Schicht auf der Innenwand eines Alundumröhrchens im leeren Verbrennungsrohr. Die Pyrolyseprodukte gelangen über ein kurzes Platinröhrchen in das Alundum-

röhrchen, wobei das Fluor als Bleifluorid gebunden wird. Nach der Analyse wird die Miniumschicht herausgelöst und das Fluor als Bleichlorfluorid gravimetrisch bestimmt.

Die jodometrische Mikro- und Ultramikrobestimmung wird von *Unterzaucher*[73] ausführlich beschrieben. Eine neue Methode zur maßanalytischen CO_2-Bestimmung geben *Blom* und *Edelhausen*[74] an, die das Kohlendioxyd in einem organischen Lösungsmittel absorbieren und direkt mit Natriummethylat gegen Thymolblau titrieren. In zwei Arbeiten berichten *Belcher* und Mitarbeiter[75,76] über die maßanalytische CO_2- und H_2O-Bestimmung. Kohlendioxyd wird in überschüssigem Bariumhydroxyd absorbiert und der Überschuß mit Salzsäure rücktitriert. Zur Wasserbestimmung wird Bernsteinsäurechlorid empfohlen, das mit Wasser besser reagiert als Zimtsäurechlorid[77].

Eine immer größere Bedeutung gewinnt die Analyse ^{14}C-haltiger Substanzen, bei denen nicht nur der C-Gehalt in Prozenten, sondern auch die Radioaktivität interessiert. *Vasiljev*[78] fällt das Kohlendioxyd als Bariumcarbonat, ebenso *Rabinowitz*[79] sowie *Duff* und *Knight*[80]. In den beiden letzten Arbeiten wird die nasse Verbrennung vorgeschlagen. *Horáček* und *Grünberger*[81] empfehlen die trockene Verbrennung nach *Körbl* mit anschließender maßanalytischer Bestimmung des C-Gehaltes. Alle genannten Autoren verwenden für die Aktivitätsbestimmung das quantitativ gesammelte Bariumcarbonat. *Sinex* und Mitarbeiter[82] schlagen wiederum die nasse Verbrennung mit anschließender Aktivitätsbestimmung in einem Proportionalzählrohr vor, ebenso *Collins* und *Ropp*[83]. *Christman* und Mitarbeiter[84] geben Verbesserungen für ihre früher beschriebene Methodik an[85,86]. *Rutschmann* und *Schöniger*[87] modifizierten das eben erwähnte Verfahren durch Kombination mit der nassen Verbrennung, um es auch für die Analyse biologischen Materials und von Lösungen verwenden zu können. Der CO_2-Gehalt wird manometrisch erfaßt, die Aktivitätsbestimmung in einem Proportionalzählrohr durchgeführt.

Ausgehend von diesen manometrischen Methoden wurden einige Verfahren zur C-H-Bestimmung entwickelt. *Fedoseev* und *Ignatenko*[88] beschreiben eine Vakuummethode für die C-H-Bestimmung, *Schöniger*[89] gibt Vorschriften für die gleichzeitige Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen. Mikromengen Wasserstoff in Uran werden von *Holt*[90] ebenfalls manometrisch bestimmt. Das Verfahren dürfte sich auch für die Analyse organischer Verbindungen eignen. Deuterium wird nach der Verbrennung im geschlossenen Rohr von *Trenner* und Mitarbeitern[91] manometrisch bestimmt. Eine weitere Methode zur Deuteriumbestimmung beschreibt *Lee*[92].

C-Mengen in der Größenordnung von 250 μg in biologischen Substraten bestimmt *Battley*[93] nach der nassen Verbrennung mit Kaliumpersulfat manometrisch im Warburg-Apparat.

Die in der Stahlanalyse gebräuchliche Methode zur C-Bestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung verwendet *Malissa*[94] für die organische Analyse. Nach diesem Verfahren soll eine quantitative Kohlenstoffbestimmung in 2 bis 3 Minuten durchführbar sein.

Ein einfacher Druckregler wird von *Eder*[95] beschrieben, *Moelants*[96] schlägt verschiedene Verbindungen als Testsubstanzen vor, *Sax* und *Stross*[97] empfehlen zu diesem Zweck Squalan, das leicht in genügender Reinheit selbst herstellbar und schwer verbrennbar ist.

Sauerstoffbestimmung

Zusammenfassende Referate über die direkte Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen sind von *Kainz*[98], *Kôno*[99], *Brezina*[100], *Fort*[101] und *Körbl*[261] erschienen. Das Schütze-Unterzaucher-Verfahren wurde von *Canales* und *Parks*[102] modifiziert. Wasserstoff, der bei der Verkrackung der Substanz entsteht und störend wirkt, wird entfernt, indem an geeigneter Stelle eine Palladiummembran angebracht und auf 350° C erhitzt wird. Durch diese diffundiert Wasserstoff, nicht aber Kohlenmonoxyd (s. auch [103]), Schwefelverbindungen werden an 900° C heißem Kupfer zurückgehalten. Die Endbestimmung erfolgt amperometrisch. *Imaeda*[104] verwendet als Rohrfüllung platinierte Kohle und kommt zur Feststellung, daß die Reinigung der Krackgase mit festem Alkali vor der Oxydation von CO zu CO_2 (für die gravimetrische Endbestimmung) nötig ist. Zum Zurückhalten von Schwefel reicht eine auf 600° C erhitzte Kupferschicht. *Dixon*[105] beschreibt ebenfalls Abänderungen zum Ausschalten des störenden Wasserstoffs und Schwefels. Bei gravimetrischer Endbestimmung wird die Verwendung von Kupferoxyd an Stelle der Anhydrojodsäure empfohlen. Aktiviertes Kupfer wird zur Absorption von Schwefel gebraucht.

Nach *Bürger*[106] ist die Anwendung von Wasserstoff als Transportgas empfehlenswert. Der Sauerstoffgehalt von Schwefelverbindungen, Organo-Metallverbindungen, Metallsalzen und -oxyden soll auf diese Weise bestimmt werden können. Eine Bemerkung zu dieser Arbeit stammt von *Conway*[107]. *Korshun* und *Bondarevskaja*[108] kommen zur Feststellung, daß es möglich ist, bei der O-Bestimmung auch gleichzeitig vorhandenes Halogen mitzubestimmen. Als Rohrfüllung wird auf 900° C erhitzte platinierte Kohle (30 mm lange Schicht) verwendet. Dem Reaktionsrohr ist ein mit Ascarit und Anhydrone gefüllter Absorptionsapparat angeschlossen, der Halogenwasserstoffdämpfe zurückhält (diese werden nach Beendigung der Analyse titriert). Das Kohlenstoffmonoxyd wird anschließend über Kupferoxyd bei 100° C zu CO_2 oxydiert. Wenn die Substanz wenig oder keinen Wasserstoff enthält, muß zur Einwaage Paraffin zugegeben werden.

An Stelle der jodometrischen Endbestimmung empfehlen *Drehkopf* und *Braukmann*[109] die Messung der durch Absorption des Kohlendioxyds verursachten Leitfähigkeitsänderung einer Natriumhydroxydlösung. *Ehrenberger* und Mitarbeiter[110] titrieren das schließlich entstandene CO_2 potentiometrisch mittels eines Automaten.

Kôno und Mitarbeiter studierten in mehreren Arbeiten die Methodik und geben einen Temperaturregler, sowie Vorkehrungen zur Vermeidung des Blindwertes und eine gravimetrische Endbestimmung mittels einer Silbernetzrolle an[111]. In einer weiteren Arbeit[112] wird über die Erfahrungen mit den vorher beschriebenen Modifikationen im Routinebetrieb berichtet. *Mázor*[113] schlägt vor, bei der Analyse fluorhaltiger Verbindungen im vorderen Teil der Rohrfüllung eine 10 mm lange Schicht von Magnesiumnitrid anzubringen. Der die Methode störende Fluorwasserstoff wird daran als Magnesiumfluorid zurückgehalten.

Die Ter Meulensche Hydriermethode wurde von *Smith* und Mitarbeitern[114] wiederum eingeführt. Ein auf 350° C erhitzter Nickel-Thorium-Katalysator wird verwendet. Ein neues Verfahren wurde von *Sheft* und *Katz*[115] angegeben. Die Substanz wird mit BrF_2SbF_6 in einem Nickelgefäß im Vakuum bei 500° C umgesetzt und der freiwerdende gasförmige Sauerstoff manometrisch bestimmt. Dieses Verfahren ist für die Analyse von Substanzen, die ^{18}O enthalten, von Bedeutung.

Stickstoffbestimmung

Sammelreferate über die neuere Entwicklung auf diesem Gebiet wurden von *Kainz*[116] und *Körbl*[261] veröffentlicht.

a) Durch trockene Verbrennung

Eine sehr interessante Arbeit von *Holt* und *Hugues*[117] befaßt sich mit der massenspektroskopischen Untersuchung des bei der Dumas-Bestimmung im Azotometer gesammelten Stickstoffes. Die Autoren stellen fest, daß teils unvollständige Verbrennung, teils eingedrungene Luft die Ursachen für ungenaue Ergebnisse sind, und schlagen zu deren Vermeidung vor, bei 1050° C über Nickeloxyd zu verbrennen und vor dem Azotometer eine Schicht Hopkalit (150° C) anzubringen. *Childs* und Mitarbeiter[118] beschreiben eine modifizierte Dumas-Methodik, bei der an Stelle des beweglichen Brenners ein zweiter Langbrenner verwendet wird. Eine Schnellmethode wird von *Shah* und Mitarbeitern[119] angegeben; drei Bestimmungen können in 90 Minuten durchgeführt werden. Über eine weitere Schnellmethode berichtet *Gustin*[120]. Nach Angaben des Autors soll eine Analyse in 12 Minuten beendet sein. Die Verwendung eines Quecksilber-Azotometers wird empfohlen. *Charlton*[121] beschreibt eine automatische Apparatur, die während der gesamten Analysendauer

nicht überwacht zu werden braucht. Ferner soll noch die Methode von *Kirsten*[122] erwähnt werden, bei der die Substanz im CO_2-Strom pyrolysiert und anschließend über Nickeloxyd verbrannt wird. Die Verwendung eines hahnlosen Azotometers wird empfohlen. In einer kurzen Mitteilung berichtet *Otter*[123] über eine originelle apparative Neukonstruktion. *Klimova* und *Dubinina*[124] modifizierten die Dumas-Methode, indem sie das Verbrennungsrohr nur mit einer 70 mm langen Hopkalitschicht (150° C) füllen. Die Einwaage wird in einem Quarzreagensglas, das sich leicht ins Verbrennungsrohr einschieben läßt, mit einem Gemisch von CuO und Ni_2O_3 vermengt und mit einer Kupferschicht abgedeckt. Das Reagensglas wird mit dem Boden zum Rohrende hin ins Verbrennungsrohr eingeschoben. Die Substanz wird bei 750 bis 800° C verbrannt.

Ausführliche Untersuchungen über die Dumas-Methode wurden von *Mitsui* und *Nishimura*[125] durchgeführt. Sie studierten den Reaktionsmechanismus des inerten Gases sowie die Einflüsse des Kupferoxyds, bzw. Kupfers auf diesen. In einer weiteren Arbeit[126] beschreiben die gleichen Autoren einen Strömungsmesser sowie ein neues Azotometer. Die Geschwindigkeit, mit der sich Sauerstoff beim Erhitzen von Metalloxyden, die zur Verbrennung der Probe zugemischt werden, entwickelt, wurde von *Hozumi* und *Kinoshita*[127] bestimmt. Von den untersuchten MnO_2, Co_2O_3, NiO und CuO eignet sich Co_2O_3 am besten, da es sich ab 750° C zu zersetzen beginnt, und zwischen 800 und 950° C aus 150 mg 6 cm^3 Sauerstoff freigesetzt werden. Ein modifizierter Apparat[128] sowie eine abgeänderte Methodik[129] werden beschrieben. Über die Vorteile, die die Verwendung von Co_2O_3 bietet, berichten *Mizukami* und Mitarbeiter[130], sowie *Alemanni*[131], der auch die Zugabe von $KClO_3$ als zusätzliches Oxydationsmittel empfiehlt. *Fukuda*[132] schlägt wiederum eine Zugabe von NiO zur Einwaage vor.

Für die Stickstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Verbindungen empfehlen *Belcher* und *Macdonald*[133] eine modifizierte Kirstensche Apparatur.

Über eine nasse oxydative Verbrennung, die nicht für die Analyse aller stickstoffhaltigen Verbindungen angewendet werden kann, wird von *Ohashi*[134,135] berichtet. In einer weiteren Arbeit wird eine Modifikation dieses Verfahrens mitgeteilt[136].

Mizukami und *Miyahara*[137] stellen fest, daß auf Grund des Kapillareffektes der Druck im Azotometer 0,6 mm zu hoch ist. *Vango*[138] beschreibt ein modifiziertes Nadelventil und *Corliss*[139] gibt eine Anordnung zur Verbrennung flüchtiger Substanzen an.

Die katalytische Hydrierung unter Verwendung eines Nickel-Magnesium-Katalysators mit anschließender kolorimetrischer Bestimmung des Ammoniaks wird von *King* und *Faulconer*[140] empfohlen. Die Methode soll Mengen von $1^0{}_{00}$ Stickstoff noch sicher erfassen. *Gelman* und *Korshun*[141]

verwenden einen Eisenkatalysator (400° C) und bestimmen das Ammoniak jodometrisch.

b) Durch nasse Verbrennung

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich wiederum mit der Kjehldahl-Methode. *Esafov*[142] empfiehlt die Verwendung von Schwefelsäure/$KHSO_4$ als Aufschlußmittel unter fallweisem Zusatz von Zinkspänen. Für die Analyse von Substanzen, die Nitrogruppen enthalten, schlägt *Baker*[143] vor, mit Schwefelsäure/HgO bei 420 bis 440° C aufzuschließen und mit 50 mg Thiosalicylsäure oder Glukose zu reduzieren. Nitro- und Amid-Stickstoff wird nach *Takeda* und *Senda*[144] erfaßt, wenn man der Schwefelsäure ein Gemisch von K_2SO_4, Se und HgO zugibt. *Belcher* und *Bhatty*[145] reduzieren vorhandene Nitrogruppen vor dem eigentlichen Aufschluß mit einem Cr^{2+}-haltigen Reagens. Für die Bestimmung von Stickstoff in Kohlen empfehlen *Dermelj* und *Strauch*[146] ein Gemisch von K_2SO_4/$HgSO_4$/Se als Katalysator. Nach *Ma* und Mitarbeitern[147] werden aromatische Nitroverbindungen vor dem Aufschluß mit Zink reduziert. *Fish* und *Collier*[148] schlagen für die Analyse von Pyridiniumsalzen vor, Zinn oder Zinn(II)-chlorid der Aufschlußlösung zuzugeben. Genaue Vorschriften für den Aufschluß von Azo- und Nitroverbindungen, von Oximen, Isoxazolen, Hydrazinen, Hydrazonen und Nitraten geben *Steyermark* und Mitarbeiter[149]. Bei diesen Verbindungen muß zunächst mit Zink und Eisen reduziert werden.

Malowan[150] setzt zur Feststellung der alkalischen Reaktion bei der Destillation der Aufschlußlösung Alizarin zu, das in konz. Schwefelsäure blaßgelb, bei p_H-Werten über 10 blauviolett gefärbt ist. Nach *Schwab* und *Caramanos*[151] entstehen bei der Kjeldahlisierung von Anilin Zwischenprodukte, die dem Anilinschwarz ähnlich sind. *Carreró* und Mitarbeiter[152] fanden, daß bei der kolorimetrischen Endbestimmung mittels der Nessler-Reaktion nur Ammoniak-Stickstoff erfaßt wird. Organische Amine, die sich dem Aufschluß entzogen haben, werden im Gegensatz zu den Destillationsmethoden nicht erfaßt. *Belcher* und *Bhatty*[153] umgehen die Destillation, indem sie die Aufschlußlösung mit Hypochlorit titrieren. Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn eine vorherige Reduktion nicht nötig war. Nach dem gleichen Verfahren können auch Submikrobestimmungen (zirka 50 μg Einwaage) durchgeführt werden, wie *Belcher* und Mitarbeiter[154] zeigen. *Vigide*[155] kommt zur Feststellung, daß zu niedrige Resultate bei der Ammoniaktitration nach *Ronchése* auf das Vorhandensein nicht aufgeschlossener sekundärer und tertiärer Amine zurückzuführen sind, und gibt eine spezielle Aufschlußvorschrift zu deren Vermeidung an.

Ein bewährtes Destillationsgerät wird von *Schöniger* und *Haack*[156] beschrieben, ein weiterer Apparat wird von *Tourlière*[157] angegeben.

Eder[158] saugt die Aufschlußlösung nach dem Verdünnen mittels einer einfachen Vorrichtung in den Trichter des Destillationsgefäßes. Eine Apparatur für die Bestimmung von 0,2 bis 0,6 mg N, in der sowohl der Aufschluß als auch die Destillation durchgeführt werden können, beschreibt *Budziszewski*[159]. Bis zu 60 Serienanalysen sollen pro Stunde durchgeführt werden können.

Für die Stickstoffbestimmung in biologischem Material beschreibt *Lang*[160] eine einfache Methode, bei der nach saurem Aufschluß das Ammoniak mittels Nessler-Reaktion kolorimetrisch bestimmt wird. Eine andere kolorimetrische Methode wird von *Esley*[161] angegeben. 1 bis 16 μg N können nach *Schaffer* und *Sprecher*[162] mittels der Nessler-Reaktion noch erfaßt werden.

Stickstoffspuren zwischen 1 und 10 p. p. m. in Petroleumdestillaten werden von *Bond* und *Harriz*[163] nach vorheriger Adsorption der stickstoffhaltigen Verbindungen an einer Silicagelsäule mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt. *Breyhan*[164] gibt eine Methode zur Amino-Stickstoffbestimmung in Proteinen und Aminosäuregemischen an. Die Einwaage wird in eine Schmelze von $NaOH/CH_3COONa$ eingerührt und das entstehende Ammoniak mit Stickstoff in eine Vorlage übergetrieben.

Nach *Morris*[165] kann das Schäumen beim Aufschließen vermieden werden, wenn der Lösung Polyäthylen oder Vinylidenchlorid zugesetzt wird.

Halogenbestimmung

Übersichtsreferate, die die neuere Entwicklung berücksichtigen, werden von *Kainz*[166] und *Körbl*[261] gegeben. *Mitsui* und *Sato*[167] empfehlen, für die Absorption des Halogens nach *Safford* und *Stragand*[68] an Stelle eines Silbernetzes Silberwolle zu verwenden. *Granatelli*[168] verbrennt Petroleumfraktionen, die organisch gebundenes Chlor enthalten, in einem Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner und titriert potentiometrisch Chlormengen unter 100 p. p. m. Nach *Bather*[169] werden kleine Chlormengen in polymerisiertem Vinylchlorid nach dessen Oxydation mit Cer(III)-ammoniumsulfat und Schwefelsäure nach *Volhard* bestimmt. *Fedoseev* und *Sobko*[170] verbrennen halogenhaltige Substanzen im leeren Rohr im Sauerstoffstrom, leiten die Oxydationsprodukte über festes Kaliumjodid in eine Kaliumjodidlösung und titrieren das Halogen jodometrisch. Nach Verbrennung der Substanz in einem Quarzrohr mit Sinterplatten bestimmen *Večeřa* und *Bulušek*[171] Chlor mittels der Quecksilberhydroxycyanidtitration und Brom argentometrisch gegen Brillantgelb als Indikator. *Estevan* und *Serra*[172] empfehlen bei hohen Chlorgehalten für die Verbrennung im Sauerstoffstrom eine Temperatur von 980 bis 1000° C (bewegl. Brenner 750° C); anschließend wird mit Silbernitrat gegen Dichlorfluoreszein titriert.

Nach *Kirsten*[173] kann Halogen auch an feuchtem granuliertem Zink bei zirka 50° C absorbiert und anschließend potentiometrisch titriert werden.

Eine neue Parrbombe, die aus vernickeltem, rostfreiem Stahl hergestellt ist, beschreiben *Maurice* und *Heynis*[174]. Nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd bestimmen *Belcher* und Mitarbeiter[175] das Halogen nach *Volhard*. *Lévy*[176,177] gibt in zwei Arbeiten Vorschriften für die potentiometrische Argentometrie mit festgelegtem Potential. Nach *Inglis*[178] stört bei kleinen Chlorgehalten die Löslichkeit des Silberchlorids bei der Titration. Nach Behandlung der Substanz mit Natrium und Isoamylalkohol titrieren *Ionescu* und *Goia*[179] argentometrisch.

Erdey und Mitarbeiter[180] empfehlen, Halogen im Anschluß an die Kolbenverbrennung nach *Schöniger*[181] mit Silbernitrat gegen Variaminblauacetat zu titrieren. *Otter*[182] modifizierte die erwähnte Kolbenmethode, um auch flüchtige Verbindungen analysieren zu können.

Večeřa und *Bulušek*[183] vergleichen drei verschiedene Verfahren zur Chlor- bzw. Brombestimmung (Verbrennung im Quarzrohr[171], Kolbenverbrennung[181], Kaliumaufschluß) und stellen fest, daß alle Methoden genügend genau sind.

Austauschreaktionen für die Halogenbestimmung mit anschließender spektrophotometrischer Endbestimmung beschreibt *Kirsten*[184]. Durch Messung der UV-Absorption mit Palladiumsulfat gebildeter Komplexe können nach *Chapman* und *Sherwood*[185] Cl^-, Br^- und J^- bestimmt werden. *Pilz*[186] gibt eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Silberchlorid an, das nach einem beliebigen Verfahren erhalten wird.

Ultramikromengen Jod können durch Bestimmung der katalytischen Aktivität auf Papier nach *Lissitzky*[187] mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% erfaßt werden. *Kirsten*[188] erfaßt kleinste Mengen von Halogen- bzw. Sulfidionen durch kolorimetrische Bestimmung der mit Silber-diphenyldithiocarbazon entstehenden Komplexe. Chlorspuren in Erdöl werden von *Bergmann* und *Sanik* jr.[189] ebenfalls mit einer Farbreaktion erfaßt.

Bromide in physiologischen Flüssigkeiten können nach *Kaplan* und *Schnerb*[190] mit einer modifizierten Ter Meulen-Methode bestimmt werden.

Für die Jodbestimmung in organischen Verbindungen, die noch andere Halogene enthalten, wird eine Vorschrift von *Kondo*[191] gegeben. *Konovalov*[192] untersuchte drei verschiedene Methoden zur Jodbestimmung (Grote-Krekeler, Peroxydaufschluß, Kolbenverbrennung[181]) und stellt fest, daß das erste und dritte Verfahren geeignet ist. Für die Bestimmung des gesamt- und eiweißgebundenen Jods unter Anwendung der Isothermdiffusion wird von *Spitzy* und Mitarbeitern[193] ein sehr einfaches und elegantes Verfahren beschrieben. *Holler*[194] gibt eine Vorschrift für die Herstellung einer haltbaren Stärkelösung für die Jodometrie.

Mehrere Methoden wurden für die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel angegeben. *Boëtius* und Mitarbeiter[195] berichten über ein solches Verfahren im Anschluß an die Kolbenverbrennung[181]. *Fedoseev* und *Ivašova*[196] geben eine Vorschrift für die Bestimmung von Halogen und Schwefel im Anschluß an einen reduktiven Aufschluß der organischen Substanz mit Magnesium. Nach *Wickbold*[197] können sehr kleine Mengen Schwefel oder Chlor in der gleichen Apparatur bestimmt werden, ebenso in der automatischen Verbrennungsapparatur von *Agazzi* und Mitarbeitern[198].

Die stetig wachsende Bedeutung organischer Fluorverbindungen ist auch an einer großen Zahl von Arbeiten über die Bestimmung des Fluorgehaltes erkennbar. *Ballczo* und *Schiffner*[199] beschreiben eine gravimetrische Bestimmung mit Triphenylzinnchlorid und *Belcher* und *Macdonald*[200] eine solche über Bleichlorfluorid im Anschluß an einen Aufschluß mit Alkali in der Parrbombe, während *Erdey* und Mitarbeiter[201] diesen Niederschlag lösen und den Chloridgehalt maßanalytisch bestimmen[180]. Die Titration mit Thoriumnitrat gegen Natriumalizarinsulfonat wird von *Korshun* und Mitarbeitern[202] nach vorherigem Aufschluß mit Kalium, von *Eger* und *Yarden*[203] und von *Ma* und *Gwirtsman*[204] nach einem Natriumperoxydaufschluß beschrieben. *Kojima* und Mitarbeiter[205] empfehlen die Verbrennung in einer Sauerstoff/Ammoniakatmosphäre und anschließende Titration mit Aluminiumchlorid gegen Eriochromcyanin R und *Savčenko*[206] den Aufschluß mit Kalium bei 900 bis 950° C und Titration mit Zirkoniumchlorid gegen Natriumalizarinsulfonat.

Von *Peregud* und *Boikina*[207] wird ein kolorimetrisches Verfahren beschrieben. Die Substanz wird in einem Quarzrohr in der Gasphase thermisch zersetzt, das gebildete Siliciumtetrafluorid in Wasser aufgefangen und Silicium als blauer Silicium-Molybdän-Komplex bestimmt, *Ballczo* und Mitarbeiter[208] empfehlen Destillation mit Wasserdampf. Absorption an Aluminiumtrichlorid und Bestimmung mit Chromazurol S.

Moelants[209] gibt eine polarographische Endbestimmungsmethode an, *Monand*[210] bestimmt das bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom entstehende Siliciumtetrafluorid mit Lanthan- bzw. Strontiumacetat durch Hochfrequenztitration.

Zwei Übersichtsreferate über die Bestimmung von Fluor in organischen Verbindungen wurden von *Ma*[211,212] veröffentlicht. Eine speziell für Fluorbestimmungen geeignete Stahlbombe wird von *Steyermark* und *Biava*[213] angegeben.

Schwefelbestimmung

In den bereits erwähnten Arbeiten von *Kainz*[166] und *Körbl*[261] wird auch die Schwefelbestimmung referiert, ebenso berichtet *Alicino*[214]

zusammenfassend über die verschiedenen Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Kolbenverbrennung[181].

In mehreren Arbeiten befassen sich *Večeřa* und Mitarbeiter[215–217] mit der Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in einem modifizierten Grote-Krekeler-Rohr und Absorption der Schwefeloxyde an Silberwolle. *Bladh* und Mitarbeiter[218] verbrennen die Substanz ebenfalls in einem Sauerstoffstrom, absorbieren an Silberdrahtnetz und titrieren, nachdem das Silbersulfat extrahiert wurde, potentiometrisch. Für die Bestimmung von Schwefelspuren nach katalytischer Verbrennung wurde ein Verfahren von *Hurdy* und *Mair*[219] entwickelt, die mittels Leitfähigkeitstitration noch 1 bis 100 p. p. m. Schwefel erfassen. Eine weitere Methode, bei der Schwefelspuren kolorimetrisch als Methylenblau bestimmt werden, geben *Martin* und *Floret*[220] an. *Kuck* und *Grim*[221] untersuchen, ob die Verwendung eines Bunsenbrenners bzw. eines beweglichen elektrischen Ofens einen Einfluß auf die Resultate hat, und stellen fest, daß dies nicht der Fall ist.

Tanaka[222] und *Smith* und *Syme*[223] schließen die Substanz mit Salpetersäure im Bombenrohr auf und bestimmen den Schwefelgehalt durch Chromtitration, bzw. nach Behandlung der Aufschlußlösung mit einem Ionenaustauscher durch direkte alkalimetrische Titration. Nach *Bethge*[224] ist die nasse Verbrennung mit Perchlorsäure-Salpetersäure-Gemisch, anschließende Reduktion zu Schwefelwasserstoff und jodometrische Endbestimmung für Halbmikromengen empfehlenswert.

Ottosson und *Snellman*[225] verbrennen im Kolben[181] und titrieren das Sulfat konduktometrisch mit Bariumchlorid, *Lysij* und *Zarembo*[226] geben für die gleiche Verbrennungsmethode eine maßanalytische und eine gravimetrische Endbestimmung an.

Wie *Körbl* und *Přibil*[227] zeigten, kann die Substanz auch über dem thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat[47] verbrannt und das entstandene Mangansulfat nach dem Herauslösen komplexometrisch bestimmt werden.

Inglis[228] titriert, nachdem die Substanz mit Natriumperoxyd aufgeschlossen wurde, mit Bariumperchlorat. *Kondo*[229] empfiehlt ebenfalls den Peroxydaufschluß mit Zusatz von Kaliumchlorat und anschließende Titration mit Bariumchlorid gegen Tetrahydroxybenzochinon. Eine konduktometrische Endbestimmung, die für alle Methoden, bei denen schließlich Sulfat erhalten wird, anwendbar ist, beschreibt *Massie*[230]. *Wagner*[231] beschreibt die Titration mit Bariumperchlorat gegen Thorin nach oxydativen Aufschlüssen, *Fritz* und Mitarbeiter[232,233] zeigen, daß diese Titration auch nach einem Parrbombenaufschluß zu gebrauchen ist, wenn die Lösung vorher mit einem Kationenaustauscher behandelt wird.

Für die Schwefelbestimmung in fluorhaltigen Verbindungen geben *Belcher* und *Macdonald*[234] eine genaue Vorschrift. *Večeřa* und *Synek*[235]

teilen mit, daß bei der Schwefelbestimmung in Verbindungen, die auch noch Ba, Pb, Ag oder Mg enthalten, der Einwaage Vanadiumpentoxyd zugegeben werden muß.

Dirscherl[236] gibt einige Verbesserungsvorschläge für die Schwefelbestimmung im Anschluß an den Aufschluß der Substanz mit Kalium, *Večeřa* und *Spěvák*[237] modifizierten dieses Zimmermannsche Verfahren zu einer kolorimetrischen Methode.

Phosphorbestimmung

Burton und *Riley*[238] empfehlen, die Substanz in der Parrbombe mit Natriumperoxyd aufzuschließen und den Phosphorgehalt kolorimetrisch als Molybdänblau zu bestimmen, wie auch *Tanaka* und *Kanamori*[239], die allerdings die Substanz mit Schwefelsäure-Perchlorsäuregemisch veraschen. *Telep* und *Ehrlich*[240] können auf ähnliche Weise noch 5 bis 0,1 μg Phosphor in 50 ml Lösung bestimmen. *Lévy*[241] gibt eine Vorschrift für die potentiometrische Endbestimmung nach vorheriger nasser Veraschung an. *Ogg*[242] berichtet über eine breitangelegte Untersuchung der Phosphorbestimmungsmethoden und kommt zum Schluß, daß sich der nasse Aufschluß mit Schwefelsäure/Salpetersäure und anschließende gravimetrische oder spektrophotometrische Endbestimmung gleich gut bewähren.

Nach *Fleischer* und Mitarbeitern[243] bzw. *Belcher* und *Macdonald*[244] kann die Kolbenverbrennung[181] auch für die Phosphorbestimmung mit anschließender kolorimetrischer bzw. acidimetrischer Bestimmung verwendet werden.

In fluorhaltigen Verbindungen ist nach *Fenell* und Mitarbeitern[245] nicht der nasse, wohl aber der trockene Aufschluß mit Natriumperoxyd und anschließende Bestimmung als Chinolin-Molybdänphosphat universell anwendbar. *Ging*[246] beschreibt eine Extraktionsmethode für die Bestimmung als Molybdänphosphorsäure. Ein flammenphotometrisches Verfahren wird von *Brite*[247] angegeben.

Einen reduktiven Aufschluß mit Magnesium und anschließende kolorimetrische Bestimmung beschreiben *Jureček* und *Jeník*[248]. *Eggertsen* und *Weiss*[249] reduzieren mit Lithiumaluminiumhydrid und bestimmen das entstehende Phosphin nach Umsetzung mit Silbernitratpapier kolorimetrisch. *Körbl*[261] berichtet zusammenfassend über neuere Arbeiten.

Für die Untersuchung biologischen Materials empfiehlt *Rhodes*[250] nach vorhergehender Veraschung mit Perchlorsäure eine kolorimetrische Bestimmung als Molybdänblau, ebenso *Charles*[251] sowie *Chen* und Mitarbeiter[252].

Andere Elemente

Arsen: Wie *Lévy*[241] zeigt, kann Arsen im Anschluß an eine nasse Veraschung potentiometrisch bestimmt werden. *Jureček* und *Jeník*[253]

schließen reduktiv mit Magnesium auf und schlagen eine jodometrische Endbestimmung vor. Nach *Meyers* und *Koch*[254] sind 10 μg Arsen noch erfaßbar, wenn man dieses als Chinolinarsenmolybdat fällt, in überschüssiger Lauge löst und rücktitriert.

Antimon: Jeník[255] verwendet zu dessen Bestimmung den reduktiven Aufschluß mit Magnesium und eine photometrische Endbestimmung als Hexachlorantimonsäure.

Bor: Eine maßanalytische Bestimmungsvorschrift nach vorheriger Verbrennung der Substanz wird von *Arthur* und *Donahoo*[256] angegeben, während Borgehalte bis zu 0,1% nach *Buell*[257] flammenphotometrisch mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bestimmt werden können.

Selen: Kondo[258] empfiehlt den Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd und anschließende gravimetrische Endbestimmung als schwarzes Selen.

Quecksilber: Nach *Southworth* und Mitarbeitern[259] kann Quecksilber nach vorheriger Kolbenverbrennung[181] amperometrisch mit Äthylendinitrilo-tetraessigsäure bestimmt werden.

Sykes[260] und *Körbl*[261] berichten in Übersichtsreferaten über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1456.
[2] *Al Steyermark*, Microchem. J. **2**, 21 (1958).
[3] *J. A. Kuck*, Analyt. Chemistry **30**, 1552 (1958).
[4] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 836; Microchem. J. **2**, 179 (1958).
[5] *C. L. Wilson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 91.
[6] *W. Zimmermann*, Chem. Techn. **7**, 595 (1955); Z. analyt. Chem. **151**, 296 (1956).
[7] *G. Ingram*, Chem. and Ind. **1956**, 103.
[8] *T. Kôno*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 461.
[9] *C. L. Ogg*, Analyt. Chemistry **28**, 766 (1956).
[10] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy **51**, 1482 (1957).
[11] *F. Canal*, Il laboratorio scientifico **6**, 171 (1958).
[12] *D. E. Hull*, Analyt. Chemistry **29**, 1202 (1957).
[13] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 1 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 c (1956).
[14] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 8 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 d (1956).
[15] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 18 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 f (1956).
[16] *E. Hess* und *W. Thomas*, Z. angew. Physik **7**, 559 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 2909 (1956).
[17] *A. H. Peterson*, Instrum. and Automation **28**, 1104 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 869 (1956).
[18] *A. W. Czanderna* und *J. M. Honig*, Analyt. Chemistry **29**, 1206 (1957).

[19] *H. Mayer* und *K. Behrndt*, Z. Physik **147**, 499 (1957); Chem. Zbl. **1957**, 13754.

[20] *W. Bushuk* und *C. A. Winkler*, Canad. J. Chem. **33**, 1729 (1955); Chem. Zbl. **1957**, 6228.

[21] *Al Steyermark*, *E. D. Ingalls* und *J. W. Wilkenfeldt*, Analyt. Chemistry **28**, 517 (1956).

[22] *D. G. Gage* und *P. Sullivan*, Analyt. Chemistry **28**, 922 (1956).

[23] *R. Bowers* und *E. A. Long*, Rev. Sci. Instruments **26**, 337 (1955); Chem. Abstr. **49**, 12047 c (1955).

[24] *W. P. Lutzek* und *R. W. Busslajew*, Zavod. Lab. **22**, 1371 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 6343.

[25] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 879.

[26] *W. J. Schuele* und *W. M. McNabb*, Chemist Analyst **46**, 101 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3193 (1958).

[27] *W. P. Pickhardt*, *L. W. Safranski* und *J. Mitchell* jr., Analyt. Chemistry **30**, 1298 (1958).

[28] *W. H. Smith*, Analyt. Chemistry **30**, 149 (1958).

[29] British Standards Institution, B. S. 1428: Part A 1: 1958, 20 pp.; Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3222 (1958).

[30] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **49**, 1891 (1955); Z. analyt. Chem. **153**, 284 (1956).

[31] *F. Canal*, Il laboratorio scientifico **6**, 36 (1958).

[32] *B. Bobrański*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1735.

[33] *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *N. Morita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 601 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 528 (1957).

[34] *S. Mizukami*, *K. Miyahara* und *N. Morita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 553 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 528 (1957); J. Pharm. Soc. Japan **76**, 559 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 528 (1957).

[35] *T. Kôno*, *S. Miyao*, *M. Ishii*, *K. Satô*, *M. Suzuki* und *J. Isobe*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **29**, 631 (1955); Z. analyt. Chem. **153**, 285 (1956).

[36] *B. Kurihara*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 546 (1957); Chem. Abstr. **51**, 11925 e (1957).

[37] *C. K. Cross* und *G. F. Wright*, Analyt. Chemistry **26**, 886 (1954); Z. analyt. Chem. **147**, 150 (1955).

[38] *A. S. Hussey*, *J. H. Sorensen* und *D. D. DeFord*, Analyt. Chemistry **27**, 280 (1955).

[39] *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *H. Kondo*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 517 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3009 (1958).

[40] *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *N. Morita*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 552 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3009 (1958).

[41] *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* und *M. Arnold*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1544.

[42] *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1550.

[43] *G. Ingram* und *M. Lonsdale*, Chem. and Ind. **1956**, 276.

[44] *F. E. Charlton*, Analyst **81**, 582 (1956).

[45] *W. M. Hazenberg*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 709.

[46] *G. I. Robertson*, *L. M. Jett* und *L. Dorfman*, Analyt. Chemistry **30**, 132 (1958).

[47] *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1705.

[48] *J. Körbl* und *R. Komers*, Chem. Listy **50**, 1120 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 430 (1957).

[49] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Chem. Listy **51**, 2132 (1957); Chem. Zbl. **1958**, 10463.

[50] *I. Lysyj* und *J. E. Zarembo*, Microchem. J. **2**, 245 (1958).

[51] *A. Okáč* und *M. Vrchlabský*, Chem. Listy **50**, 2042 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 1853 (1957).

[52] *E. Pella*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 687.

[53] *W. Zimmermann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 888.

[54] *V. Šatava* und *J. Körbl*, Chem. Listy **51**, 27 (1957); Z. analyt. Chem. **158**, 222 (1957).

[55] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Chem. and Ind. **1958**, 101.

[56] *L. Synek* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 1551 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 851 (1958).

[57] *M. Večeřa, D. Šnobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.

[58] *R. N. McCoy* und *E. L. Bastin*, Analyt. Chemistry **28**, 1776 (1956).

[59] *N. E. Gelman, M. O. Korshun* und *N. S. Ševeleva*, Ž. anal. Chim. **12**, 526 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1243 (1958).

[60] *E. Kissa*, Microchem. J. **1**, 203 (1957).

[61] *P. Arthur, R. Annino* und *W. P. Donahoo*, Analyt. Chemistry **29**, 1852 (1957).

[62] *M. O. Korshun* und *N. S. Ševeleva*, Ž. anal. Chim. **11**, 376 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 431 (1957).

[63] *V. A. Klimova* und *E. G. Bereznitzkaya*, Ž. anal. Chim. **11**, 292 (1956); Chem. Abstr. **50**, 15338 e (1956); Ž. anal. Chim. **11**, 292 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 431 (1957).

[64] *V. A. Klimova, M. O. Korshun* und *E. G. Bereznitzkaya*, Ž. anal. Chim. **11**, 223 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 291 (1957).

[65] *V. A. Klimova* und *E. G. Bereznitzkaya*, Ž. anal. Chim. **12**, 424 (1957); Chem. Zbl. **1958**, 7221.

[66] *M. O. Korshun* und *J. A. Terentjewa*, Ber. akad. Wiss. USSR **100**, 707 (1955); Chem. Zbl. **1956**, 3958.

[67] *S. Mizukami, T. Ieki* und *H. Kondo*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 520 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3009 (1958).

[68] *G. L. Stragand* und *H. W. Safford*, Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949).

[69] *N. V. Sokolova*, Ž. anal. Chim. **11**, 728 (1956); Z. analyt. Chem. **158**, 216 (1957).

[70] *A. S. Zabrodina* und *V. P. Miroshina*, Vestn. Moskov. Univ. **1957**, 195; Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1537 (1958).

[71] *M. O. Korshun, N. E. Gelman* und *K. I. Glazowa*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **111**, 1255 (1956); Z. analyt. Chem. **158**, 441 (1957).

[72] *L. Mázor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 113.

[73] *J. Unterzaucher*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 448.

[74] *L. Blom* und *L. Edelhausen*, Analyt. Chim. Acta **13**, 120 (1955).

[75] *R. Belcher, J. H. Thompson* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **19**, 309 (1958).

[76] *R. Belcher, J. H. Thompson* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **19**, 148 (1958).

[77] *J. Lindner* und *G. Zienert*, Mikrochem. **31**, 254 (1943).

[78] *V. G. Vasiljev*, Ž. anal. Chim. **10**, 368 (1955); Z. analyt. Chem. **152**, 289 (1956).

[79] *J. L. Rabinowitz*, Analyt. Chemistry **29**, 982 (1957).

[80] *R. B. Duff* und *A. H. Knight*, Chem. and Ind. **1955**, 1469.

[81] *J. Horáček* und *D. Grünberger*, Chem. Listy **51**, 1944 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 375 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun. **23**, 1947 (1958).

[82] *F. M. Sinex, J. Plazin, D. Clareus, W. Bernstein, D. D. Van Slyke* und *R. Chase*, J. Biol. Chem. **213**, 673 (1955); Z. analyt. Chem. **151**, 292 (1956).

[83] *C. J. Collins* und *G. A. Ropp*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4160 (1955).

[84] *D. R. Christman, J. E. Stuber* und *A. A. Bothner-By*, Analyt. Chemistry **28**, 1345 (1956).

[85] *R. C. Anderson, Y. Delabarre* und *A. A. Bothner-By*, Analyt. Chemistry **24**, 1298 (1952).

[86] *D. R. Christman, N. E. Day, P. R. Hansell* und *R. C. Anderson*, Analyt. Chemistry **27**, 1935 (1955).

[87] *J. Rutschmann* und *W. Schöniger*, Helv. Chim. Acta **40**, 428 (1957).

[88] *P. N. Fedoseev* und *L. S. Ignatenko*, Izv. Akad. Nauk, Turkm. SSR **1957**, 24; Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3764 (1958).

[89] *W. Schöniger*, Helv. Chim. Acta **39**, 650 (1956); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 545.

[90] *B. D. Holt*, Analyt. Chemistry **28**, 1153 (1956).

[91] *N. R. Trenner, B. H. Arison* und *R. W. Walker*, Analyt. Chemistry **28**, 530 (1956).

[92] *D. A. Lee*, Analyt. Chemistry **30**, 1296 (1958).

[93] *E. H. Battley*, J. Biol. Chem. **226**, 237 (1957).

[94] *H. Malissa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 553.

[95] *K. Eder*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 224.

[96] *L. J. Moelants*, Ind. chim. Belge **21**, 207 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 527 (1957).

[97] *K. J. Sax* und *F. H. Stross*, Analyt. Chemistry **29**, 1700 (1957).

[98] *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **57**, 216 (1956).

[99] *T. Kôno*, Japan Analyst **4**, 455 (1955); Chem. Abstr. **50**, 16555 e (1956).

[100] *M. Brezina*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **9**, 407 (1956); Chem. Abstr. **51**, 13646 (1957).

[101] *R. Fort*, Chim. analytique **39**, 319 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 377 (1958); Chim. analytique **39**, 366 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 2662 (1958).

[102] *A. M. Canales* und *Th. D. Parks*, Analyt. Chim. Acta **15**, 25 (1956).

[103] *V. A. Campanile, J. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **23**, 1421 (1951).

[104] *K. Imaeda*, J. Pharm. Soc. Japan **78**, 30 (1958); Chem. Abstr. **52**, 6065 i (1958).

[105] *J. P. Dixon*, Analyt. Chim. Acta **19**, 141 (1958).

[106] *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 313.

[107] *H. S. Conway*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 849.

[108] *M. O. Korshun* und *J. A. Bondarevskaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **110**, 220 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 7221.

[109] *K. Drekopf* und *B. Braukmann*, Brennstoff-Chem. **36**, 203 (1955); Chem. Zbl. **1957**, 505.

[110] *F. Ehrenberger, S. Gorbach* und *W. Mann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 778.

[111] *T. Kôno, K. Sato, M. Suzuki* und *I. Isobe*, J. Agr. Chem. Soc. Japan **29**, 963 (1955).

[112] *T. Kôno, K. Sato, M. Suzuki* und *I. Isobe*, J. Agr. Chem. Soc. Japan **31**, 587 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3011 (1958).

[113] *L. Mázor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1757.

[114] *R. N. Smith, J. Duffield, R. A. Pierotti* und *J. Mooi*, Analyt. Chemistry **28**, 1161 (1956).
[115] *I. Sheft* und *J. J. Katz*, Analyt. Chemistry **29**, 1322 (1957).
[116] *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **57**, 242 (1956).
[117] *P. F. Holt* und *B. P. Hughes*, J. Chem. Soc. London **1955**, 95.
[118] *C. E. Childs, E. E. Meyers, C. K. Johnston* und *J. D. Mitulski*, Analyt. Chemistry **28**, 1193 (1956).
[119] *G. D. Shah, V. S. Pansare* und *V. N. Mulay*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1140.
[120] *G. M. Gustin*, Microchem. J. **1**, 75 (1957).
[121] *F. E. Charlton*, Analyst **82**, 643 (1957).
[122] *W. J. Kirsten*, Analyt. Chemistry **29**, 1084 (1957).
[123] *I. K. H. Otter*, Nature **182**, 656 (1958).
[124] *V. A. Klimova* und *I. F. Dubinina*, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim Nauk **1958**, 129; Z. analyt. Chem. **164**, 446 (1958).
[125] *T. Mitsui* und *A. Nishimura*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **17**, 13, 20 (1955); Chem. Abstr. **50**, 728 a (1956).
[126] *T. Mitsui* und *A. Nishimura*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **17**, 25 (1955); Chem. Abstr. **50**, 728 a (1956).
[127] *K. Hozumi* und *Sh. Kinoshita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1157 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 2993 (1957).
[128] *K. Hozumi, K. Imaeda* und *Sh. Kinoshita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1161 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 2993 (1957).
[129] *K. Hozumi* und *Sh. Kinoshita*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1167 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 2993 (1957).
[130] *S. Mizukami, K. Miyahara* und *H. Nakai*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 312 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1539 (1958).
[131] *A. Alemanni*, Il laboratorio scientifico **6**, 146 (1958).
[132] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1041 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 2222 (1957).
[133] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1111.
[134] *S. Ohashi*, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 177 (1955); Z. analyt. Chem. **152**, 289 (1956).
[135] *S. Ohashi*, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 537 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 2755 (1956).
[136] *T. Takagi* und *N. Hayashi*, J. Chem. Soc. Japan **78**, 445 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 542 (1958).
[137] *S. Mizukami* und *K. Miyahara*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 316 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1539 (1958).
[138] *S. P. Vango*, Chemist Analyst **46**, 72 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 2665 (1958).
[139] *J. M. Corliss*, Analyt. Chemistry **29**, 1902 (1957).
[140] *R. W. King* und *W. B. M. Faulconer*, Analyt. Chemistry **28**, 255 (1956).
[141] *N. E. Gelman* und *M. O. Korshun*, Ž. anal. Chim. **12**, 128 (1957); Z. analyt. Chem. **158**, 438 (1957).
[142] *V. I. Esafov*, Zavod. Lab. **21**, 1160 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 1389 (1956).
[143] *P. R. W. Baker*, Analyst **80**, 481 (1955).
[144] *A. Takeda* und *J. Senda*, Ber. Ohara Inst. **10**, 241 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 1856 (1957).
[145] *R. Belcher* und *M. K. Bhatty*, Analyst **81**, 124 (1956).

[146] *M. Dermelj* und *L. Strauch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 96.
[147] *T. S. Ma, E. R. Lang* und *J. D. McKinley* jr., Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 368.
[148] *V. B. Fish* und *P. R. Collier*, Analyt. Chemistry **30**, 151 (1958).
[149] *Al Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass* und *R. R. Kaup*, Analyt. Chemistry **30**, 1561 (1958).
[150] *L. S. Malowan*, Chemist Analyst **44**, 75 (1955).
[151] *G. M. Schwab* und *St. Caramanos*, Mh. Chem. **86**, 341 (1955).
[152] *J. G. Carreró, O. C. Ramallo* und *F. G. Vigide*, Inf. Quím. Anal. **10**, 199 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 1855 (1957).
[153] *R. Belcher* und *M. K. Bhatty*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1183.
[154] *R. Belcher, T. S. West* und *M. Williams*, J. Chem. Soc. London **1957**, 4323.
[155] *R. F. G. Vigide*, Inf. Quím. Anal. **12**, 9 (1958); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3767 (1958).
[156] *W. Schöniger* und *A. Haack*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1369.
[157] *S. Tourlière*, Ind. Agric. Aliment. **72**, 259 (1955); Analyt. Abstr. **2**, Nr. 3243 (1955).
[158] *K. Eder*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 227.
[159] *A. Budziszewski*, Roczniki Chem. **28**, 145 (1954); Chem. Zbl. **1956**, 6765.
[160] *C. A. Lang*, Analyt. Chemistry **30**, 1692 (1958).
[161] *D. Exley*, Biochem. J. **63**, 496 (1956).
[162] *F. L. Schaffer* und *J. C. Sprecher*, Analyt. Chemistry **29**, 437 (1957).
[163] *G. R. Bond* jr. und *C. G. Harriz*, Analyt. Chemistry **29**, 177 (1957).
[164] *Th. Breyhan*, Z. analyt. Chem. **152**, 412 (1956).
[165] *G. M. Morris*, US.-Patent, Nr. 2820699, vom 21. Januar 1958; Chem. Abstr. **52**, i 6068 (1958).
[166] *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **58**, 8 (1957).
[167] *T. Mitsui* und *H. Sato*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1603.
[168] *L. Granatelli*, Analyt. Chemistry **29**, 238 (1957).
[169] *J. M. Bather*, Analyst **81**, 536 (1956).
[170] *P. N. Fedoseev* und *M. Y. Sobko*, Ž. anal. Chim. **10**, 323 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 1352 (1956).
[171] *M. Večeřa* und *J. Bulušek*, Chem. Listy **51**, 1475 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 284 (1958).
[172] *J. Estevan* und *J. Serra*, An. real soc. espaň. Física Quím., Ser. B **53**, 233 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 283 (1958).
[173] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 289.
[174] *M. J. Maurice* und *J. W. Y. Heynis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 658.
[175] *R. Belcher, J. E. Fildes* und *A. M. G. Macdonald*, Chem. and Ind. **1955**, 1402.
[176] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France, Mém. **1956**, 497; Erratum: 739.
[177] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France, Mém. **1956**, 507.
[178] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1488.
[179] *M. Ionescu* und *I. Goia*, Stud. Cercet. Chim., Cluj **8**, 173 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1541 (1958).
[180] *L. Erdey, L. Mázor* und *T. Meisel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 140.
[181] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 869.
[182] *I. K. H. Otter*, Nature **182**, 393 (1958).
[183] *M. Večeřa* und *J. Bulušek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 41.

[184] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1617.
[185] *F. W. Chapman* jr. und *R. M. Sherwood*, Analyt. Chemistry **29**, 172 (1957).
[186] *W. Pilz*, Z. analyt. Chem. **155**, 423 (1957).
[187] *S. Lissitzky*, Bull. soc. chim. biol. **37**, 89 (1955).
[188] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1086.
[189] *J. G. Bergmann* und *J. Sanik* jr., Analyt. Chemistry **29**, 241 (1957).
[190] *D. Kaplan* und *I. Schnerb*, Analyt. Chemistry **30**, 1703 (1958).
[191] *A. Kondo*, Japan Analyst **6**, 238 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 548 (1958).
[192] *A. Konovalov*, Ind. chim. Belge **23**, 19 (1958).
[193] *H. Spitzy*, *M. Reese* und *H. Skrube*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 488.
[194] *A. C. Holler*, Analyt. Chemistry **27**, 866 (1955).
[195] *M. Boëtius*, *G. Gutbier* und *H. Reith*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 321.
[196] *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivašova*, Ž. anal. Chim. **11**, 233 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 289 (1957).
[197] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **69**, 530 (1957).
[198] *E. J. Agazzi*, *E. M. Fredericks* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **30**, 1566 (1958).
[199] *H. Ballczo* und *H. Schiffner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1829.
[200] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 510.
[201] *L. Erdey*, *L. Mázor* und *M. Pápay*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 482.
[202] *M. O. Korshun*, *V. A. Klimova* und *M. N. Tschumatschenko*, Ž. anal. Chim. **10**, 358 (1955); Z. analyt. Chem. **153**, 42 (1956).
[203] *Ch. Eger* und *A. Yarden*, Analyt. Chemistry **28**, 512 (1956).
[204] *T. S. Ma* und *J. Gwirtsman*, Analyt. Chemistry **29**, 140 (1957).
[205] *R. Kojima*, *S. Nagase* und *H. Muramatsu*, Japan Analyst **4**, 518 (1955); Z. analyt. Chem. **153**, 42 (1956).
[206] *A. Ja. Savčenko*, Ž. anal. Chim. **10**, 355 (1955); Z. analyt. Chem. **153**, 43 (1956).
[207] *E. A. Peregud* und *B. S. Boikina*, Zavod. Lab. **22**, 287 (1956); Chem. Abstr. **50**, 10604 b (1956).
[208] *H. Ballczo*, *G. Doppler* und *A. Lanik*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 809.
[209] *L. Moelants*, Ind. chim. Belge **20**, Spec. No. 199 (1955).
[210] *P. Monand*, Bull. soc. chim. France **1956**, 704.
[211] *T. S. Ma*, Microchem. J. **2**, 91 (1958).
[212] *T. S. Ma*, Analyt. Chemistry **30**, 1557 (1958).
[213] *Al Steyermark* und *F. P. Biava*, Analyt. Chemistry **30**, 1579 (1958).
[214] *J. F. Alicino*, Microchem. J. **2**, 83 (1958).
[215] *M. Večeřa*, Chem. Listy **50**, 308 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 288 (1957).
[216] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy **50**, 1941 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 1857 (1957).
[217] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 28.
[218] *E. Bladh*, *K. J. Karrman* und *O. Andersson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 60.
[219] *J. A. Hudy* und *R. D. Mair*, Analyt. Chemistry **27**, 802 (1955).
[220] *F. Martin* und *A. Floret*, Chim. analytique **40**, 120 (1958).
[221] *J. A. Kuck* und *E. C. Grim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 361.
[222] *Y. Tanaka*, J. Phamac. Soc. Japan **75**, 653 (1955); Z. analyt. Chem. **150**, 306 (1956).
[223] *J. Smith* und *A. C. Syme*, Analyst **81**, 302 (1956).
[224] *P. O. Bethge*, Analyt. Chemistry **28**, 119 (1956).
[225] *R. Ottosson* und *O. Snellman*, Acta Chem. Scand. **11**, 185 (1957).

[226] *I. Lysyj* und *J. Zarembo*, Analyt. Chemistry **30**, 428 (1958).
[227] *J. Körbl* und *R. Přibil*, Chem. Listy **50**, 232 (1956); Chem. Abstr. **50**, 8373 e (1956).
[228] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1834.
[229] *A. Kondo*, Japan Analyst **6**, 174 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 544 (1958).
[230] *W. H. S. Massie*, Analyst **82**, 352 (1957).
[231] *H. Wagner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 19.
[232] *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[233] *J. S. Fritz, S. S. Yamamura* und *M. J. Richard*, Analyt. Chemistry **29**, 158 (1957).
[234] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1187.
[235] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **51**, 171 (1957); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 2226 (1957).
[236] *A. Dirscherl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 421.
[237] *M. Večeřa* und *A. Spěvák*, Chem. Listy **50**, 765 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 1243 (1957).
[238] *J. D. Burton* und *J. P. Riley*, Analyst **80**, 391 (1955).
[239] *M. Tanaka* und *S. Kanamori*, Analyt. Chim. Acta **14**, 263 (1956).
[240] *G. Telep* und *R. Ehrlich*, Analyt. Chemistry **30**, 1146 (1958).
[241] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France **1956**, 517.
[242] *C. L. Ogg*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **39**, 408 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 520.
[243] *K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckerman*, Analyt. Chemistry **30**, 152 (1958).
[244] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Talanta **1**, 185 (1958).
[245] *T. R. F. W. Fennell, M. W. Roberts* und *J. R. Webb*, Analyst **82**, 639 (1957).
[246] *N. S. Ging*, Analyt. Chemistry **28**, 1330 (1956).
[247] *D. W. Brite*, Analyt. Chemistry **27**, 1815 (1955).
[248] *M. Jureček* und *J. Jeník*, Chem. Listy **51**, 1312 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 282 (1958).
[249] *F. T. Eggertsen* und *F. T. Weiss*, Analyt. Chemistry **29**, 453 (1957).
[250] *D. N. Rhodes*, Nature **176**, 215 (1955).
[251] *J. Charles*, Bull. soc. chim. biol. **38**, 255 (1956).
[252] *P. S. Chen* jr., *T. Y. Toribara* und *H. Warner*, Analyt. Chemistry **28**, 1756 (1956).
[253] *M. Jureček* und *J. Jeník*, Chem. Listy **50**, 84 (1956); Z. analyt. Chem. **155**, 290 (1957).
[254] *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Z. analyt. Chem. **158**, 434 (1957).
[255] *J. Jeník*, Chem. Listy **51**, 1316 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 282 (1958).
[256] *P. Arthur* und *W. P. Donahoo*, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. CCC-1024-TR-221, **1957**, 22 pp.; Analyt. Abstr. **5**, Nr. 1555 (1958).
[257] *B. E. Buell*, Analyt. Chemistry **30**, 1514 (1958).
[258] *A. Kondo*, Japan Analyst **6**, 583 (1957); Z. analyt. Chem. **162**, 378 (1958).
[259] *B. C. Southworth, J. H. Hodecker* und *K. D. Fleischer*, Analyt. Chemistry **30**, 1152 (1958).
[260] *A. Sykes*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1155.
[261] *J. Körbl*, Ind. Chemist **34**, 563 (1958).
[262] *J. Körbl*, Ind. Chemist **34**, 507 (1958).

Lehrkanzel für analytische Chemie im II. Chemischen Institut der Universität Wien

Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern nach vorangehender Anreicherung an Amberlite IRA-400 und Dowex-50

Von

J. Korkisch, P. Antal und **F. Hecht**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. März 1959)

1. Einleitung

Auf Grund einer von *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*[1] mitgeteilten Ionenaustauschmethode ergab sich die Möglichkeit, Mikrogrammengen Uran in Wässern rasch und einfach zu bestimmen. Dadurch konnte mit Hilfe der seit dem Jahre 1956 in Österreich durchgeführten hydrogeochemischen Prospektierung auf Uran eine große Anzahl von Analysenergebnissen der Urangehalte vieler österreichischer Quellen, Bäche, Ströme, Grund- und Erdölsondenwässer gewonnen werden[2].

Inzwischen hat auch die Bestimmung des Thoriums in Meer-[3] und Quellwässern[4] nach seiner vorangehenden Anreicherung an stark sauren Kationenaustauschern an Bedeutung zugenommen, sei es, um ozeanographische bzw. geochemische Probleme zu lösen, oder aber zur Durchführung der hydrogeochemischen Prospektierung auf Thorium.

Nach den bis jetzt bekannten Methoden wird nur eines der beiden Elemente, das heißt entweder das Uran oder das Thorium, angereichert, während das andere unter den für das erste Radioelement günstigsten Versuchsbedingungen nicht vom Austauscher angereichert und so der Bestimmung entzogen wird.

Die vorliegende Arbeit sollte eine Methode zur Bestimmung von Uran und Thorium in ein und derselben Wasserprobe entwickeln. Als Grundlage hierfür diente uns die schon früher festgestellte Tatsache[5], daß Uran und Thorium in Form ihrer negativ geladenen Ascorbinatkomplexe aus einer ascorbinsäurehaltigen Lösung vom p_H-Wert 4 bis 4,5 von stark

basischen Anionenaustauschern wie z. B. Amberlite IRA-400 (Ascorbinatform) gleichzeitig festgehalten werden, während die meisten anderen Elemente (mit Ausnahme der mitadsorbierten Ionen Titan[6], Zirkonium[7], Wolfram, Molybdän und Vanadium[8]) in den Effluenten übergehen. Da bei der Elution mit 0,1-n Salzsäure nicht nur das Uran zusammen mit der Hauptmenge des Thoriums, sondern auch gleichzeitig Titan, Zirkonium und Vanadium miteluiert werden, mußte ein Weg gefunden werden, um sowohl das Uran vom Thorium wie auch diese beiden gemeinsam von den anderen miteluierten Elementen abzutrennen.

Das Prinzip der Trennungsmethoden ist folgendes: Nach erfolgter Adsorption von Uran und Thorium sowie der übrigen erwähnten Ionen als negativ geladene Ascorbinatkomplexe an Amberlite IRA-400 (Ascorbinatform; Säule I) wird das Harz mit einer Ascorbinsäurelösung vom selben p_H-Wert wie die Sorptionslösung ($p_H = 4$ bis 4,5) und anschließend mit dest. Wasser gewaschen. Hierauf werden die Elemente Uran, Thorium, Titan, Zirkonium und Vanadium mit 0,1-n Salzsäure unmittelbar in ein Harzbett, bestehend aus dem stark sauren Kationenaustauscher Dowex-50 (H^+-Form), einfließen gelassen, wobei alle diese Elemente vom Harz festgehalten werden. Nach Abnahme der der Anionenaustauschersäule (Säule I) angehängten Kationenaustauschersäule (Säule II) wird diese mit 1-n Salzsäure behandelt, wodurch nur Uran und Vanadium vom Harz entfernt werden, nicht aber Thorium und die anderen Elemente. Das Uran wird nach dem Eindampfen des Eluats, wie in den früheren Arbeiten schon mehrmals angegeben wurde, unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle bestimmt. Zur völligen Elution des Thoriums von Säule I wird die Säule II wieder an Säule I angehängt und das gegebenenfalls noch nicht völlig eluierte Thorium mit 1-n Salzsäure quantitativ in Säule II hinein eluiert. Die Trennung des Thoriums von Titan und Zirkonium wird durch Waschen des Kationenaustauscherharzes mit 0,1-m Zitronensäurelösung bewirkt, wobei Titan und Zirkonium eluiert und so vom Thorium abgetrennt werden. Nach dem Waschen des Harzes mit dest. Wasser wird dann das Thorium mit 6-n Schwefelsäure eluiert, die Schwefelsäure abgeraucht und das Thorium spektrophotometrisch mittels des Reagens Thoronol bestimmt.

Eine unmittelbare Anreicherung des Urans und Thoriums aus 0,1-n salzsaurer Lösung an Dowex-50 ist nicht möglich, da hierbei alle in größeren Mengen in Wässern zu erwartenden Kationen, wie z. B. Calcium und Magnesium, mitadsorbiert werden, wodurch sowohl eine Verdrängung der beiden zu bestimmenden Elemente Thorium und Uran eintritt, wie auch die Endbestimmung des Urans unmöglich gemacht wird.

Unsere hier kurz dargestellte Methode weist gegenüber der eingangs erwähnten Ionenaustauschmethode zur Anreicherung des Urans[1], sowie auch gegenüber einer zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlen-

aschen, Bauxiten usw. entwickelten und in unserem Laboratorium auch zur Bestimmung von Uran in Wässern angewendeten Methode[9] wesentliche Vorteile auf, die im Abschnitt 10 beschrieben werden.

2. Lösungen und Reagenzien

Ionenaustauscher. Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (0,1 bis 0,3 mm; Cl^-) sowie auch der stark saure Kationenaustauscher Dowex-50 (0,1 bis 0,2 mm; H^+) wurden vor ihrer Anwendung wie üblich gereinigt[10].

Uranstandardlösung. Einer mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salpetersauren Uranylnitratlösung, die 1,00 mg Uran/ml enthielt, wurde 1 ml entnommen und mit 0,1-n Salzsäure auf 1 l aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 1,00 μg Uran.

Thoriumstandardlösungen. Aus Thoriumchlorid p. a. wurde eine stark salzsaure Lösung hergestellt, die 1,00 mg Thorium/ml enthielt. Ihr Gehalt wurde auf gravimetrischem Wege mit 8-Hydroxychinolin eingestellt. Durch entsprechendes Verdünnen wurden Lösungen hergestellt, die 1,0 bzw. 10,0 μg Thorium/ml in 1-n Salzsäure enthielten.

Farbstofflösung. 0,1%ige wäßrige Lösung von Thoronol (The British Drughouses Limited, Poole, England).

Ascorbinsäure. Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke verwendet.

Zitronensäurelösung. Es wurde eine 0,1-m Zitronensäurelösung aus einer 1-m Lösung bereitet. Diese wird von Mikroorganismen zum Unterschied von der 0,1-m Lösung praktisch nicht angegriffen und ist daher sehr lange Zeit haltbar.

Ammoniaklösung. Konz. Ammoniaklösung (p. a.) wurde mit dest. Wasser 1 : 1 verdünnt.

Salz- und Schwefelsäurelösungen. 0,1-, 1- und 4-n Salz- sowie 6-n Schwefelsäure.

3. Apparaturen

a) Ionenaustauschersäulen

Die in Abb. 1 gezeigten Ionenaustauschersäulen (Säule I und II) wurden mit den gereinigten Harzen so gefüllt, daß keine Luftblasen in den Harzbetten auftraten. Um eine Austrocknung der Säule II bei längerer Aufbewahrung zu verhindern, wurde diese an beiden Enden mit zwei kurzen Glasstäben abgeschlossen.

b) Spektrophotometer

Die Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1-cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle durchgeführt.

c) Polarograph

Der zur quantitativen Endbestimmung des Urans verwendete Polarograph sowie die genauen Meßbedingungen und die Auswertung der Polarogramme wurden ebenfalls schon in früheren Arbeiten genau beschrieben[1,6,9], so daß hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

4. Adsorption von Uran an Amberlite IRA-400

Die in Abb. 1 *a* dargestellte Ionenaustauschersäule (Säule I) wurde mit dem gereinigten Austauscher gefüllt und das Harzbett mit 50 ml 1-n Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde solange dest. Wasser durchfließen gelassen, bis der Effluent nicht mehr sauer reagierte. Das so vorbehandelte Harzbett wurde dann mit 50 bis 100 ml einer 2%igen Ascorbinsäurelösung, die mit einigen Tropfen der oben angeführten Ammoniaklösung auf ein p_H von 4 bis 4,5 gebracht worden war, in die Ascorbinatform übergeführt.

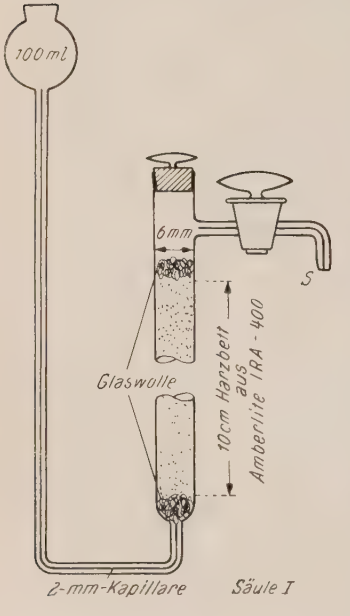

Abb. 1 *a*

Abb. 1 *b*

Zu 100 ml einer 2%igen Ascorbinsäurelösung wurde 1 ml der Uranstandardlösung gegeben, mit Ammoniaklösung auf p_H 4 bis 4,5 abgepuffert und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen.

Anschließend wurde das Harzbett mit 50 ml der 2%igen Ascorbinsäurelösung vom p_H 4 bis 4,5 und dann mit 50 ml Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Uran mit 50 ml 0,1-n Salzsäure eluiert und im Eluat polarographisch bestimmt (s. Abschnitt 11).

Analoge Versuche, bei denen nur die eingesetzte Uranmenge sowie die Menge und Stärke der Elutionssäure variiert wurden, ergaben die in Tabelle 1 gezeigten Versuchsergebnisse.

Wie daraus hervorgeht, wird das Uran quantitativ festgehalten und kann mit 0,1-n Salzsäure eluiert werden. Bei geringen Uranmengen (in der Gegend von 1 μg) tritt ein positiver Fehler von 7 bis

13% auf. Bei Uranmengen unter 1 μg macht sich der nur schwer zu beseitigende Urangehalt auch zweimal dest. Wassers bemerkbar. Es empfiehlt sich daher, einen Säulenleerwert abzuziehen, der in unserem Fall bei Anwendung von bidest. Wasser 0,03 μg je 100 ml verwendeter Lösung (bei dest. Wasser etwa 0,06 μg) betrug.

Tabelle 1

Angewendete Uranmenge μg	Elutionsmittel HCl	Wiedergefundene Uranmenge μg
1,0	50 ml 0,1-n	1,13
1,0	50 ml 0,1-n	1,07
1,0	100 ml 0,1-n	1,11
5,0	100 ml 0,1-n	5,14
10,0	100 ml 0,1-n	10,2
100,0	100 ml 0,1-n	100,8
200,0	50 ml 0,01-n	0,11
200,0	50 ml 0,05-n	131,7
200,0	50 ml 0,1-n	147,0
200,0	100 ml 0,1-n	201,8
500,0	100 ml 0,1-n	510,2

5. Adsorption von Uran an Dowex-50

Die in Abb. 1 *b* (Säule II) abgebildete Ionenaustauschersäule wurde mit dem gereinigten Austauscher (Dowex-50) gefüllt und nach dem Aufsetzen eines 100-ml-Tropftrichters mit 100 ml 1-n Salzsäure und anschließend mit 50 ml Wasser gewaschen.

Zu 50 ml 0,1-n Salzsäure wurde 1 ml der Uranstandardlösung gegeben und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das Harzbett fließen gelassen. Anschließend wurde das Uran mit 50 ml 1-n Salzsäure eluiert.

Die Ergebnisse einer Reihe mit verschiedenen Uranmengen durchgeführter Versuche sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

μg Uran	
angewendet	gefunden
0,25	0,35
0,50	0,60
0,75	0,82
1,0	1,12
1,0	1,13
1,0	1,11
5,0	5,15
10,0	10,75
50,0	51,32
100,0	103,5

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist im Konzentrationsbereich von 0,25 bis 1,0 μg Uran mit einem positiven Fehler von 13 bis 40% zu rechnen, und zwar ist dieser natürlich um so größer, je geringer die eingesetzte Uranmenge ist.

6. Adsorption von Uran an Amberlite IRA-400 und Dowex-50

(Doppelsäule)

Bei diesen Versuchen wurde das Uran wie unter 4. beschrieben als Ascorbinatkomplex auf der Säule I festgehalten, mit Ascorbinsäurepuffer und Wasser gewaschen und anschließend mit 100 ml 0,1-n Salzsäure

unmittelbar in die bei *S* angehängte Säule II eluiert. Die Kationenaustauschersäule wurde dann abgenommen, ein Tropftrichter aufgesetzt, das Uran mit 50 ml 1-n Salzsäure eluiert und im Eluat polarographisch bestimmt (s. Abschnitt 11).

Die Ergebnisse einer Anzahl mit dieser Doppelsäule durchgeführter Versuche sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

μg Uran	
angewendet	gefunden
0,25	0,34
0,50	0,58
1,0	1,15
1,0	1,07
1,0	1,20
1,0	1,09
1,0	1,18
5,0	5,16
10,0	10,08
20,0	20,16
50,0	51,2
100,0	106,3

7. Adsorption des Thoriums an Amberlite IRA-400

Die diesbezüglichen Versuche wurden analog zu den unter Abschnitt 4 für Uran beschriebenen durchgeführt, nur daß an Stelle von Uran Thorium angewendet wurde und zur vollständigen Elution des Thoriums 1-n Salzsäure nötig war.

Die quantitative Endbestimmung des Thoriums erfolgte nach oxydativer Zerstörung der Ascorbinsäure in der im Abschnitt 11 angegebenen Weise.

Aus Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer Reihe mit verschiedenen Thoriummengen durchgeführter Versuche ersichtlich.

Tabelle 4

μg Thorium	
angewendet	gefunden
5,0	4,98
10,0	10,07
15,0	15,12
17,0	17,01
50,0	49,70
100,0	99,86
200,0	198,2
500,0	497,9

Tabelle 5

μg Thorium	
angewendet	gefunden
1,0	1,13
1,0	1,07
2,0	1,96
5,0	5,17
10,0	9,58
20,0	19,76
50,0	49,63
100,0	99,71

8. Adsorption von Thorium an Dowex-50

Die Vorbehandlung der Kationenaustauschersäule (Säule II) erfolgte auf die in Abschnitt 5 angegebene Art.

Zu 50 ml 1-n Salzsäure wurde 1 ml der Thoriumstandardlösung (1 μg Thorium/ml 1-n Salzsäure) zugesetzt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule II fließen gelassen. Anschließend wurde mit 50 ml 1-n Salzsäure nachgewaschen, das Thorium

mit 50 ml 6-n Schwefelsäure eluiert und nach dem Abrauchen der Schwefelsäure spektrophotometrisch unter Anwendung von Thoronol quantitativ bestimmt (s. Abschnitt 11).

Die Ergebnisse einer Reihe mit verschiedenen Thoriumkonzentrationen durchgeführter Versuche sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

9. Adsorption von Thorium und Uran an Amberlite IRA-400 und Dowex-50 (Doppelsäule); Trennung des Urans von Thorium

Diese Versuche wurden analog zu den in Abschnitt 6 beschriebenen Experimenten durchgeführt, nur daß hier neben dem Uran auch Thorium anwesend war. Beide Elemente wurden zuerst als Ascorbinatkomplexe an Säule I sorbiert (s. Abschnitt 4 bzw. 7), das Harz mit Ascorbinsäurepuffer von p_H 4 bis 4,5 und dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde bei *S* die Säule II angehängt und wie in Abschnitt 6 beschrieben weiter verfahren. Nach erfolgter Elution des Urans wurde die Kationenaustauschersäule wieder an Säule I angehängt und das restliche Thorium mittels 50 ml 1-n Salzsäure in die Säule II eluiert. Nach erneuter Abnahme der Säule II und Aufsetzen eines Tropftrichters wurde mit 50 ml 1-n Salzsäure gewaschen, das Thorium mit 50 ml 6-n Schwefelsäure eluiert und im Eluat wie in Abschnitt 11 angegeben quantitativ bestimmt.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, bei denen verschiedene Uran- und Thoriummengen Anwendung fanden, angeführt.

Tabelle 6

µg Thorium		µg Uran	
angewendet	gefunden	angewendet	gefunden
1,0	0,89	0,5	0,61
1,0	1,07	1,0	1,20
1,0	0,91	5,0	5,21
5,0	4,97	5,0	5,17
5,0	4,89	10,0	10,23
10,0	10,05	1,0	1,12
20,0	19,86	5,0	5,22
50,0	49,21	10,0	10,30
100,0	99,16	10,0	10,15
200,0	198,20	100,0	103,70

10. Einfluß von Fremdionen

Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt wurde, ist eine Störung der Anreicherungsoperation von Uran und Thorium als Ascorbinatkomplexe an Amberlite IRA-400 (Ascorbinatform) nur durch die in Form ihrer Ascorbinatkomplexe mitadsorbierbaren Elemente Titan, Zirkonium, Vanadium, Molybdän und Wolfram sowie durch große Mengen von

Anionen, insbesondere Nitraten, Sulfaten und Phosphaten, möglich. Durch größere Mengen dieser Ionen können einerseits Uran und Thorium teilweise von der Anionenaustauschersäule verdrängt werden, anderseits kann die Adsorption überhaupt verhindert werden. Da jedoch Quell-, Fluß- und Grundwässer in der Regel pro Liter nur Mikrogrammengen der obigen Kationen sowie von Nitraten und Phosphaten und kaum mehr als einige Milligramm Sulfationen enthalten, ist eine Störung der Säulenoperation sehr unwahrscheinlich.

Bei den von uns untersuchten fünf Wässern (s. Tabelle 7) konnte keinerlei Störung der Säulenoperationen festgestellt werden.

Bei der Elution des Urans von Säule I mittels 0,1-n Salzsäure werden nur die Elemente Titan, Zirkonium, Vanadium entweder teilweise oder quantitativ, das Wolfram dagegen nur zu 1% miteluiert, während das Molybdän quantitativ auf der Säule bleibt. Das Uran und diese Elemente werden nun vom stark sauren Kationenaustauscher (Säule II) festgehalten. Bei der darauffolgenden Elution des Urans aus Säule II mittels 1-n Salzsäure werden nur Uran und Vanadium eluiert, während Titan und Zirkonium zusammen mit dem Thorium auf der Säule bleiben.

Die quantitative Endbestimmung des Urans wird wegen der praktisch 100%igen Abtrennung des Wolframs nicht gestört, das heißt, es wird keine Uranwelle vorgetäuscht. Die zusammen mit dem Uran ins Eluat gelangenden Mikrogrammengen Vanadium stören die polarographische Bestimmung des Urans ebenfalls nicht.

In diesem Zusammenhang möchten wir darauf hinweisen, daß sich bei einer von uns früher mitgeteilten Ionenaustauschmethode zur Bestimmung des Urans in Wässern[1] das Wolfram sehr störend auswirkte, da es fast quantitativ zusammen mit dem Uran eluiert wurde und dieses bei der polarographischen Bestimmung vortäuschen konnte. Der Verteilungskoeffizient des Wolframs ist in 0,1-n Salzsäure um einige Zehnerpotenzen größer als in 1-n Salzsäure, wobei sein Minimum bei 1,5-n Salzsäure liegt[11]. Dasselbe gilt auch für die kürzlich mitgeteilte Methode zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlenaschen, Bauxiten usw.[9], bei der auch das Wolfram fast quantitativ zusammen mit dem Uran eluiert wird und bei der polarographischen Endbestimmung des Urans eine Doppelwelle verursacht, deren Auswertung sehr erschwert und ungenau ist. Es ist daher ungünstig, letztere Methode auf Wässer anzuwenden, und zwar nicht nur aus diesem Grunde, sondern auch wegen der umständlichen und zeitraubenden Aufschlußprozesse des Eindampfrückstandes.

Da Zirkonium und Titan die spektrophotometrische Endbestimmung des Thoriums stark stören, müssen diese Elemente vor der Elution des Thoriums aus der Säule II entfernt werden. Dies kann durch Waschen mit 0,1-m Zitronensäure erreicht werden.

11. Arbeitsvorschrift

a) Vorbereitung der Wasserprobe

Die Wasserprobe (1 l) wird mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert (bei Anwendung einer geringeren Menge der Wasserprobe mit entsprechend weniger konz. Salzsäure) und so lange stehengelassen, bis sie die Temperatur angenommen hat, bei der auch die Säulenoperationen durchgeführt werden.

Anschließend wird die Wasserprobe filtriert und pro 100 ml 1 g Ascorbinsäure zugesetzt (das heißt, für 1 l Wasser sind 10 g Ascorbinsäure notwendig). Hierauf wird mit Ammoniaklösung 1 + 1 auf ein p_H zwischen 4 und 4,5 eingestellt.

b) Vorbehandlung des Harzbettes der Säule I

Die mit Amberlite IRA-400 (Cl^-) gefüllte Säule I (s. Abb. 1 a) wird mit etwa 100 ml 1-n Salzsäure bis zur Eisenfreiheit und anschließend solange mit dest. Wasser gewaschen, bis der Effluent den p_H-Wert des dest. Wassers erreicht hat, und hierauf mit 100 ml 2%igem Ascorbinsäurepuffer (p_H 4 bis 4,5) in die Ascorbinatform übergeführt (s. Abschnitt 4).

c) Sorption von Uran und Thorium

Die nach a) erhaltene abgepufferte Wasserprobe wird dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 0,75 ml/min durch die vorbehandelte Säule I fließen gelassen.

d) Waschvorgang (Säule I)

Hierauf wird mit 50 ml einer 2%igen Ascorbinsäurelösung, die analog zur Sorptionslösung mit Ammoniak auf ein p_H von 4 bis 4,5 gebracht wurde, und anschließend mit 50 ml dest. Wasser gewaschen.

e) Vorbehandlung des Harzbettes der Säule II

Die mit 50 ml 6-n Schwefelsäure gewaschene Kationenaustauschersäule (Dowex-50, H^+) wird mit 50 ml dest. Wasser und dann mit 30 ml 0,1-n Salzsäure gewaschen.

f) Elution von Uran und Thorium

Nach dem Anbringen der Säule II bei *S* (s. Abb. 1) an die Säule I werden insgesamt 100 ml 0,1-n Salzsäure in das Vorratsgefäß der Säule I gebracht und das Uran mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 0,75 ml/min quantitativ, das Thorium dagegen nur zum Teil in die Säule II eluiert.

Der Effluent kann verworfen werden; er enthält weder Uran noch Thorium, da beide Elemente bei dieser Acidität vom Kationenaustauscherharz festgehalten werden.

g) Trennung des Urans von Thorium

Anschließend wird Säule II abgenommen, auf ihr ein Tropftrichter angebracht und das Uran mit 50 ml 1-n Salzsäure eluiert.

h) Elution der Thoriumreste

Sodann wird die Säule II wie unter f) angegeben wieder mit der Säule I verbunden und die Restmenge des Thoriums mittels 50 ml 1-n Salzsäure aus der Anionen- in die Kationenaustauschersäule befördert. Das Anionenaustauscherharz ist nach diesem Prozeß wieder verwendungsbereit.

i) Waschvorgang (Säule II)

Die abermals mit einem Tropftrichter versehene Säule II wird mit 30 ml 1-n Salzsäure, 30 ml Wasser, 50 ml 0,1-m Zitronensäure (s. Abschnitt 10) und schließlich mit 30 bis 50 ml dest. Wasser gewaschen.

j) Elution des Thoriums

Anschließend wird das Thorium aus Säule II mit 50 ml 6-n Schwefelsäure eluiert. Nach dem Waschen mit Wasser (nicht mit dem Eluat vereinigen!) kann die Kationenaustauschersäule wieder verwendet werden.

k) Quantitative Bestimmung des Urans im Eluat

Das nach g) erhaltene uranhaltige, 1-n salzsaure Eluat (oder ein aliquoter Teil) wird in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Da der kaum sichtbare Rückstand oft geringe Mengen organischer Verbindungen enthält, muß die Quarzschale solange geglüht werden, bis der gesamte Kohlenstoff verbrannt ist. Nach dem Abkühlen der Schale werden einige Milliliter 4-n Salzsäure zugesetzt (damit sich das gebildete Uranoxyd auflöst) und die Lösung erneut auf dem Wasserbad eingedampft. Hierauf werden 10 ml einer 0,01-n Salpetersäure zugesetzt und das Uran unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle polarographisch bestimmt[1,5,9].

l) Quantitative Bestimmung des Thoriums im Eluat

Das nach j) erhaltene thoriumhaltige, 6-n schwefelsaure Eluat wird in einem Becherglas eingeengt, anschließend mit konz. Schwefelsäure in eine Platinschale gespült und die Schwefelsäure völlig abgeraucht. Hierauf werden einige Milliliter konz. Flußsäure und konz. Salpetersäure in die Schale gegeben und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Durch fünfmaliges Abdampfen mit konz. Salpetersäure wird das Thoriumfluorid in eine lösliche Form übergeführt.

Anschließend wird das Thorium portionenweise mit insgesamt 8 ml 0,1-n Salzsäure quantitativ in einen 10-ml-Meßkolben gebracht, einige Kristalle Ascorbinsäure zur Reduktion von gegebenenfalls anwesenden Spuren an Eisen(III)-ionen zugegeben, 1 ml der 0,1%igen Thoronollösung zugesetzt und die Lösung mit 0,1-n Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt.

Die Extinktionsmessung gegenüber einem analog hergestellten Leerwert wird dann bei einer Wellenlänge von 545 nm vorgenommen (s. Abschnitt 3).

12. Ergebnisse

Die in Abschnitt 11 angegebene Arbeitsvorschrift wurde zur Analyse von fünf Gasteiner Wässern* herangezogen, und zwar wurden die Analysen mit der Acetatmethode[1] sowie auch durch Zusatz von jeweils 2 μg Uran und 10 μg Thorium überprüft.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7

	Wasserprobe	μg Uran/l Acetat-methode *	μg Uran/l Ascor-binat-methode	μg Uran/l Ascorbinat-methode: nach Zusatz von 2 μg U **	μg Th/l Ascor-binat-methode	μg Th/l Ascorbinat-methode: nach Zusatz von 10 μg Th **
1	Klammstein.....	1,6	1,7	2,0	12,8	12,5
2	Kohlprobenquelle...	3,5	1,0	1,1	4,0	4,1
3	Fledermausgrotte (Austritt).....	20,0	9,5	9,8	1,8	1,7
4	Dorfgastein	2,8	1,2	1,3	1,2	1,4
5	Sophienquelle	12,5	12,4	12,6	4,6	4,8

* Für die Durchführung dieser Kontrollanalysen möchten wir Herrn *F. Kalenda* danken.

** Die zugesetzten Uran- und Thoriummengen wurden bei den in diesen Spalten angegebenen Werten bereits in Abzug gebracht.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, stimmen die mit der Acetatmethode[1] erzielten Ergebnisse der Uranbestimmungen nur in zwei Fällen mit den nach obiger Arbeitsvorschrift ermittelten Werten überein. Der Grund hierfür ist auf die Anwesenheit größerer Wolframmengen in den übrigen drei Proben zurückzuführen, die sich bei den Wasserproben 2 und 4 durch einen abnormen Kurvenverlauf (sehr stark aus-

* Die hier mitgeteilten Analysenergebnisse sind aus einer in größerem Rahmen durchgeführten Serie von Untersuchungen vorweggenommen, über die gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. *Scheminzky* in einer besonderen Veröffentlichung an anderer Stelle berichtet werden soll.

geprägtes Maximum der katalytischen Uranwelle bei der geringen Stufenhöhe von 20 bzw. 28 mm, die im Normalfall, das heißt bei Abwesenheit von Wolfram, hier noch kein Maximum aufweisen darf) und bei der Wasserprobe 3 durch eine Vorstufe äußerte.

Bei den Uran- und Thoriumbestimmungen nach obiger Arbeitsvorschrift traten keinerlei Störungen auf, so daß diese Methode durchaus zur quantitativen Bestimmung von Mikrogrammengen dieser beiden Elemente in Wässern benützt werden kann.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Anreicherung und Bestimmung von Mikrogrammmengen Uran und Thorium in Wässern wird beschrieben. Die gleichzeitige Anreicherung dieser beiden Radioelemente erfolgt über deren Ascorbinatkomplexe am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Ascorbinatform). Die Trennung voneinander und von den die Endbestimmungen dieser Elemente störenden und ebenfalls als Ascorbinatkomplexe mitadsorbierten Elementen Titan, Zirkonium, Wolfram und Molybdän wird durch eine Kombination obigen Austauschers mit dem stark sauren Kationenaustauscher Dowex-50 (H^+-Form) sowie durch geeignete Wahl der Eluierungsmittel bewirkt. Die Endbestimmung des Urans erfolgt unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle auf polarographischem, die des Thoriums auf spektrophotometrischem Wege mit Thoronol als Reagens.

Summary

A method is described for the accumulation and determination of microgram amounts of uranium and thorium in waters. The concurrent accumulation of these two radio elements is achieved through their ascorbate complexes on the strongly basic anion exchanger Amberlite IRA-400 (ascorbate form). The separation from each other and from titanium, zirconium, tungsten, and molybdenum, which interfere with the final determinations of these elements, and which are likewise adsorbed along with them as ascorbate complexes, is accomplished by combining the action of the above exchanger with that of the strongly acidic cation exchanger Dowex 50 (H^+ form) as well as through a suitable choice of eluting agent. The uranium is finally determined polarographically by means of the catalytic nitrate wave, and the thorium spectrophotometrically with the aid of Thoronol as reagent.

Résumé

Description d'une méthode d'enrichissement et de dosage de l'uranium et du thorium dans les eaux, pour des quantités de l'ordre de grandeur du microgramme. L'enrichissement simultané de ces deux radio-éléments est effectué grâce à leurs complexes ascorbiques sur une résine échangeuse d'anions fortement basique: l'Amberlite IRA-400 (forme ascorbique). La séparation de ces deux radio-éléments l'un de l'autre ainsi que les éléments

simultanément adsorbés: le titane, le zirconium, le tungstène et le molybdène est réalisée grâce à une combinaison de l'échangeur précédent avec une résine échangeuse de cations fortement acide, la Dowex-50 (forme H^+) et par le choix d'éluants appropriés. Le dosage final de l'uranium est effectué par polarographie en employant la vague de catalyse du nitrate et celui du thorium par spectrophotométrie en employant le thoronol comme réactif.

Literatur

[1] *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1422.

[2] *F. Hecht, E. Tomic, J. Korkisch, A. Thiard* und *P. Stipanits*, Österr. Chem.-Ztg. **58**, 221 (1957).

[3] *W. M. Sackett, M. A. Potratz* und *E. D. Goldberg*, Science **128**, 204 (1958).

[4] *T. Ishimori, K. Ueno* und *H. Amatasu*, Nippon Kagaku Zasshi **77**, 1505 (1956); durch Chem. Abstr. **1958**, 3215.

[5] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 415.

[6] *J. Korkisch* und *A. Farag*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 659.

[7] *J. Korkisch* und *A. Farag*, Z. analyt. Chem. (im Druck).

[8] *J. Korkisch* und *A. Farag*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 646.

[9] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **161**, 92 (1958).

[10] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953.

[11] *E. H. Huffman, R. W. Oswalt* und *L. A. Williams*, J. Inorg. Nucl. Chemistry **3**, 49 (1956).

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VII

Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Calciumchlorid- und Äthanol-Calciumchlorid-Lösungen

Von

E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler und Frau Lányi I. Konkoly Thege

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1959)

Unsere fortlaufenden Untersuchungen[1–4] haben den Zweck, tieferen Einblick in den Zusammenhang zwischen Tension und Struktur der flüssigen Phase zu erhalten. Die vorliegende Arbeit bildet einen weiteren Beitrag zur Dampfraumanalyse Äthanol enthaltender, mehrkomponentiger Systeme. Wir wählten deshalb Calciumchlorid als Komponente, weil sich diese Verbindung in Äthanol bzw. in Äthanol-Wasser-Gemischen gut löst und weil auch Kristallalkoholatbildung auftritt. Es war zu erwarten, daß wir im Falle des Systems Äthanol—Wasser—Calciumchlorid von den Systemen Äthanol—Wasser—Perchlorsäure[3] und Äthanol—Wasser—Rohrzucker[4] abweichende Untersuchungsergebnisse erhalten werden.

Das System Äthanol—Wasser—Calciumchlorid

Es wurden 96%iges und absolutes Äthanol sowie Calciumchloridhexahydrat und dest. Wasser als Ausgangsstoffe gewählt. Calciumchlorid wurde in Form zweier verschiedener Stammlösungen angewendet, und zwar in wäßriger und in wäßrig-alkoholischer Lösung. Die Benützung zweier Stammlösungen war deshalb nötig, um die gewünschten Versuchslösungen in einem möglichst ausgedehnten Konzentrationsbereich herstellen zu können. Dies bezog sich in erster Linie auf Versuchslösungen hoher Äthanol- und Calciumchloridkonzentration.

Das im Handel erhältliche $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde einer qualitativen und quantitativen Analyse unterworfen. Flammenphotometrische Messun-

gen ergaben, daß es Alkalimetalle, Barium und Strontium entweder in überhaupt nicht wahrnehmbarer Menge oder höchstens in Spuren, Magnesium hingegen in beträchtlicher Menge enthielt.

Der Calciumgehalt der Lösung wurde durch Wägung als $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$ bestimmt. Der Chloridgehalt wurde gravimetrisch über AgCl und argentometrisch nach *Volhard* bestimmt. Die Analysenergebnisse bewiesen, daß in der Lösung mehr Chlorid zugegen war, als dem Calcium-

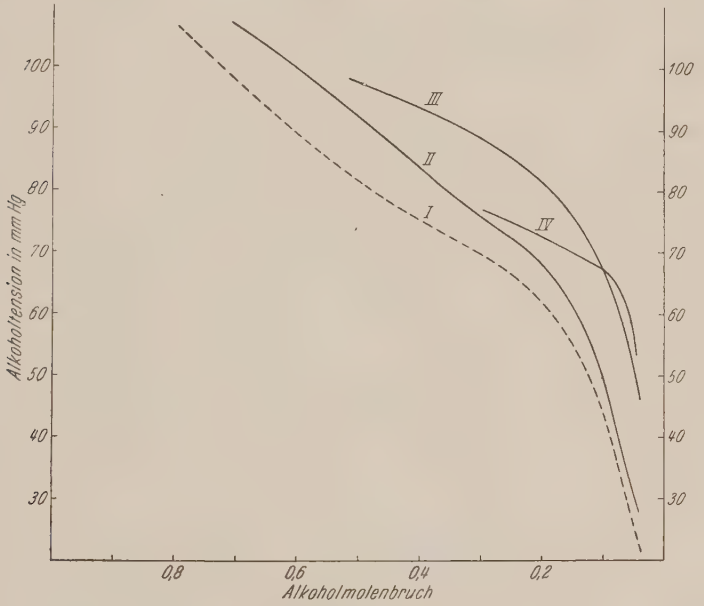

Abb. 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Calciumchlorid. *I* System Äthanol-Wasser, *II* Calciumchloridmolenbruch = 0,010, *III* Calciumchloridmolenbruch = 0,050, *IV* Calciumchloridmolenbruch = 0,100

gehalt entsprach. Die Lösung wurde deshalb anschließend mit gesättigter Calciumhydroxydlösung behandelt, vom Niederschlag durch Filtration getrennt, neutralisiert und erneut flammenphotometrisch untersucht. Es konnte nun kein Magnesium mehr nachgewiesen werden. Quantitative Analysen des Calcium- und Chloridgehaltes zeigten sehr gute Übereinstimmung. Die infolge der Calciumhydroxydbehandlung verdünnte Lösung wurde durch Destillation eingeengt und der Salzgehalt der so gewonnenen Stammlösung erneut analytisch bestimmt. Es wurden 40,02 g/g% $CaCl_2$ gefunden.

Den Wassergehalt eines Teiles dieser Stammlösung erniedrigten wir durch mehrfach aufeinanderfolgende Zugabe von absolutem Äthanol und dazwischengeschaltete Destillationen. Der Wassergehalt der Lösung

konnte auf diese Weise systematisch gesenkt werden. Die Zusammensetzung der so erhaltenen zweiten Stammlösung war folgende:

38,14 g/g% $CaCl_2$,
37,97 g/g% C_2H_5OH,
23,89 g/g% H_2O (berechnet aus der Differenz).

Die bei den dampfraumanalytischen und viskosimetrischen Messungen angewandten Versuchslösungen wurden aus den beiden Calciumchloridstammlösungen hergestellt. Wir bereiteten stets etwa 100 g Versuchslösung. Die Mischung der berechneten Substanzmengen erfolgte auf der Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g.

Dampfraumanalysenergebnisse des Systems Äthanol—Wasser—Calciumchlorid

Die Alkoholtension der einzelnen Versuchslösungen wurde im Apparat eigener Konstruktion bestimmt[1]. Unsere diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und in Abb. 1 graphisch dargestellt. Abb. 1 enthält außerdem die Kurve des Systems Äthanol—Wasser[2]. Es ist klar zu sehen, daß bei niedrigen Calciumchloridmolenbrüchen der Alkoholtensionsverlauf des dreikomponentigen Systems gleichen Charakter besitzt wie der des zweikomponentigen. Kurve *IV* weicht davon stark ab, um so mehr, je höher der Alkoholmolenbruch ist. Ihr Ablauf kann mit der Bildung des Alkoholato-Calciumchlorid-Komplexes

Tabelle 1

Alkoholtension des Systems Äthanol—Wasser—Calciumchlorid bei $t = 39{,}34°$ C, entspricht $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}$ °K^{-1}

Calciumchlorid		Äthanol		Alkoholtension p in mm Hg	log p
Molenbruch	g/g%	Molenbruch	g/g%		
0,010	5,45	0,050	11,36	30,07	1,4781
	5,10	0,100	21,25	48,85	1,6889
	4,53	0,200	37,32	68,00	1,8325
	4,05	0,300	50,62	76,03	1,8810
	3,37	0,500	69,89	91,58	1,9618
	2,87	0,700	83,59	107,00	2,0294
0,050	23,05	0,050	9,60	47,86	1,6800
	21,78	0,100	18,15	67,69	1,8305
	19,65	0,200	32,41	81,32	1,9102
	17,54	0,300	45,50	89,00	1,9494
	15,12	0,500	62,77	97,86	1,9906
0,100	38,64	0,050	8,05	55,73	1,7461
	38,84	0,100	15,35	67,15	1,8270
	33,75	0,200	27,83	72,44	1,8600
	31,25	0,300	39,04	77,07	1,8869

gedeutet werden. Dieser Komplex tritt nur dann auf, wenn in der Lösung das Wasser-Calciumchlorid-Molverhältnis etwa dem des Calciumchlorid-hexahydrats entspricht bzw. sich diesem nähert, was eben bei Kurve *IV* festzustellen ist. Alkoholat bildet sich nur dann, wenn weniger Wasser

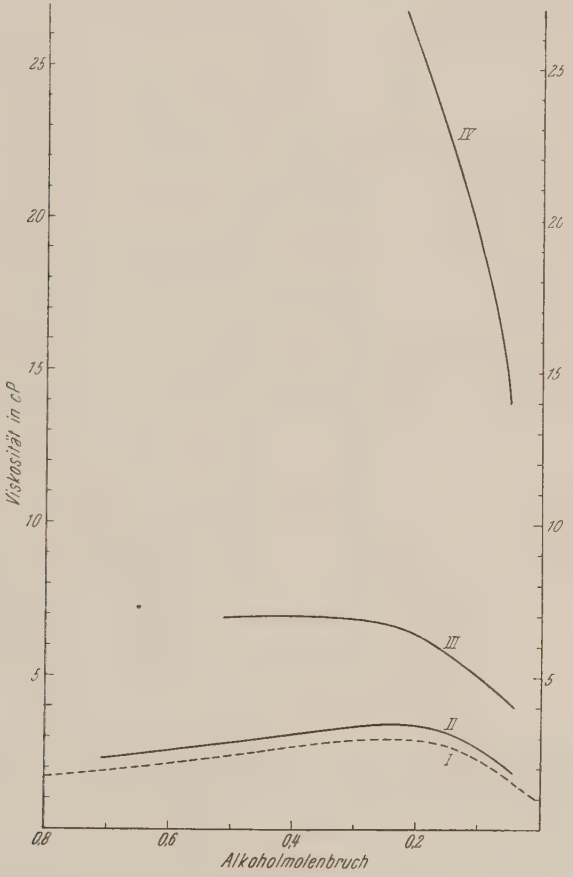

Abb. 2. Viskosität des Systems Äthanol-Wasser-Calciumchlorid. *I* System Äthanol-Wasser, *II* Calciumchloridmolenbruch = 0,010, *III* Calciumchloridmolenbruch = 0,050, *IV* Calciumchloridmolenbruch = 0,100

zugegen ist, als zur vollständigen Bildung des Aquo-Calciumchlorid-Komplexes notwendig ist.

Viskositätsmessungen des Systems Äthanol—Wasser—Calciumchlorid

Wir führten parallel zu unseren Dampfraumanalysen auch Viskositätsmessungen der flüssigen Phase bei 20° C durch. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Zum Vergleich zeichneten wir den

Viskositätsverlauf des Systems Äthanol—Wasser ein. Die Viskosität des dreikomponentigen Gemisches steigt bei konstanten Alkoholmolenbrüchen mit der Calciumchloridkonzentration. Bei höheren Calciumchloridkonzentrationen ändert sich der Kurvencharakter stark, wie dies aus Abb. 2 gut ersichtlich ist.

Das System Äthanol—Calciumchlorid

Es wurde bereits erwähnt, daß zur Bereitung der dreikomponentigen Versuchslösungen unter anderem auch eine alkoholhaltige Calciumchloridstammlösung verwendet werden mußte. Die völlige Entfernung des Wassers aus der Stammlösung gelang uns nur dann, wenn das Mengenverhältnis von auszutreibendem Wasser zu angewandtem absolutem Äthanol zugunsten des Alkohols stark verschoben wurde. Wir nahmen deshalb verhältnismäßig wenig Calciumchlorid—Wasser-Stammlösung (40,02 g/g% $CaCl_2$) und extrem viel absolutes Äthanol (entwässert nach *L. Winkler* mit Ca-Spänen). Der Calciumchlorid- und Äthanolgehalt der zurückgebliebenen Lösung wurde analytisch bestimmt. Die Analysenergebnisse bewiesen, daß uns die Herstellung des zweikomponentigen Systems durch wiederholte Zugabe von Alkohol und Destillation voll und ganz gelang.

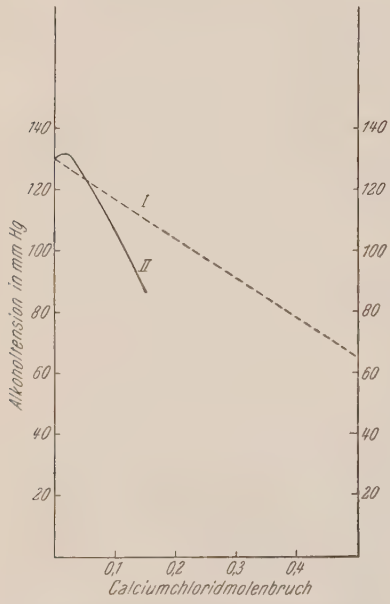

Abb. 3. Alkoholtension des Systems Äthanol-Calciumchlorid, *I* Raoult'sche Gerade, *II* gemessene Werte

Die Untersuchungsergebnisse unserer Dampfraumanalysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Angaben der Tabelle wurden auf Abb. 3 graphisch dargestellt. Der Verlauf der Kurve, das heißt die negative Abweichung von der Raoultschen Geraden kann eindeutig mit der Bildung des Alkoholato-Calciumchlorid-Komplexes erklärt werden.

Menschutkin[5] bestimmte die Löslichkeit des $CaCl_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$ in Äthanol. Seinen Angaben zufolge enthält die gesättigte Lösung bei 40° C 58,7 g/g% $CaCl_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$ bzw. 26,14 g/g% $CaCl_2$. Der Alkoholtensionswert, den wir beim Calciumchloridmolenbruch von 0,146 (entsprechend 29,24 g/g% $CaCl_2$) bestimmten, bezieht sich demgemäß auf eine übersättigte Lösung.

Tabelle 2

Alkoholtension des Systems Äthanol—Calciumchlorid bei $t = 39{,}34°$ C, entspricht $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}$ °K^{-1}

Calciumchlorid		Alkoholtension p in mm Hg	log p
Molenbruch · 10^2	g/g %		
0,946	2,25	131,5	2,1189
4,29	9,75	125,8	2,0997
8,31	17,98	112,6	2,0515
14,6	29,24	89,0	1,9496

Zusammenfassung

Die Verfasser bestimmten mit Hilfe ihres Dampfraumanalysenverfahrens[1] die Alkoholtension über Äthanol-Wasser-Calciumchlorid- und Äthanol-Calciumchlorid-Lösungen. Es wurde auch die Viskosität der flüssigen Phase des dreikomponentigen Systems gemessen. Die Verfasser deuteten den charakteristischen Verlauf der Tensions- und Viskositätskurven bzw. deren Änderung bei höheren Calciumchloridmolenbrüchen mit dem Auftreten des Alkoholato-Calciumchlorid-Komplexes.

Summary

With the aid of their vapor space analytical procedure[1], the writers determined the alcohol tension above ethanol-calcium chloride-solutions and ethanol-water-calcium chloride solutions. The viscosity of the liquid phases of the three component systems was measured. The writers explain the characteristic course of the tension- and viscosity curves and their alteration in the case of higher calcium chloride mol fractions as due to the appearance of the alcoholato-calcium chloride complex.

Résumé

Les auteurs ont déterminé la tension de vapeur d'alcool des solutions d'éthanol-eau-chlorure de calcium et d'éthanol-chlorure de calcium par leur méthode d'analyse à chambre de vaporisation[1]. Ils ont également mesuré la viscosité de la phase liquide du système à 3 composants. Ils ont expliqué l'allure caractéristique des courbes de tension de vapeur et de viscosité ainsi que leur altération pour les teneurs élevées en chlorure de calcium par la formation d'un complexe alcool-chlorure de calcium.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.

[2] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 85.

[3] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 18.

[4] *E. Schulek, J. Trompler, Lányi I. Konkoly Thege* und *E. Pungor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 22.

[5] *B. N. Menschutkin*, Z. anorg. Chem. **52**, 9 (1907).

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium

Von

E. Pungor und **I. Konkoly Thege**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1959)

Die Bestimmung der Erdalkalimetalle nebeneinander wurde bisher nur durch die Flammenphotometrie in befriedigender Weise gelöst[1]. Zur Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums steht uns mit der Analyse des Emissionsspektrums ein selektives Verfahren zur Verfügung. Es ist selbstverständlich, daß auch in der Flammenphotometrie jene Faktoren von Bedeutung sind, ohne deren Kenntnis analytische Messungen nicht erfolgreich durchgeführt werden können. Ohne daß wir uns hier mit der Gruppierung dieser Faktoren befassen bzw. ihre Wirkung näher analysieren wollen, soll betont werden, daß nach unseren bisherigen Erfahrungen die Anwendung der Nebelkammer bei flammenphotometrischen Messungen auszuschließen ist. Bei der unmittelbar in die Flamme erfolgenden Zerstäubung fallen jene schwer zu beurteilenden kolloidchemischen Erscheinungen weg, die die Koagulation des zerstäubten Nebels begleiten.

Die flammenphotometrische Messung in der gemeinsamen Lösung der drei Erdalkalimetalle wurde von mehreren Forschern studiert. *Schuhknecht* und *Schinkel*[2] beschreiben die Verwendung einer Einrichtung mit Nebelkammer zur Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander. Das Verfahren nimmt ungefähr 1 Stunde in Anspruch. Man kann mit dessen Hilfe nur dann entsprechende Ergebnisse erhalten, wenn man auf Grund der ersten Messung die Eichung mit der gemeinsamen Lösung der drei Komponenten durchführt. Es sei hierzu bemerkt, daß einer von uns *(E. P.*[1]*)* gemeinsam mit seinen Mitarbeitern ein Verfahren zur Messung der drei Erdalkalien nebeneinander zwecks Untersuchung des Gitters

von Radioröhren sowie der Kathodenemissionsschicht ausgearbeitet hat. Zur Bestimmung des Bariums bei hoher Konzentration der beiden anderen Erdalkalien gaben wir gleichfalls ein Verfahren an, das auf dem Gesetz der Additivität der Bandenemissionen der emittierenden Elemente beruht[3]. Danach kann man nach Messungen, die bei zwei Wellenlängen erfolgten, die Konzentration des Bariums mittels einer einfachen algebraischen Formel bestimmen.

Hinsvark[4] und Mitarbeiter messen die Bandenemission der drei Erdalkalien bei Konzentrationen der Größenordnung g/l. Nachdem die Konzentrationsfunktion der Bandenemissionen bei gut dimensionierten Zerstäubungsverhältnissen linear ist, kann die gegenseitig störende Wirkung der drei Erdalkalien mit Hilfe eines Diagrammes korrigiert werden.

Holländer[5] und Mitarbeiter bestimmen die Erdalkalimetalle mit einem Farbfilter-Flammenphotometer. Sie erwarten im Falle kleiner Erdalkalimengen in der Acetylen-Luft-Flamme einen Ionisationseffekt. Wie wir später noch ausführen werden, besteht bei der noch viel heißeren Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme keine Ionisation in solchem Maße, daß dies durch flammenphotometrische Analyse nachgewiesen werden könnte. Dies folgt übrigens auch daraus, daß die Oxyde der drei Erdalkalien eine sehr große thermische Dissoziationsenergie erfordern. Da die Erdalkalimetall-Atome in der Flamme aus ihren Oxyden entstehen, ist zu erwarten, daß sie aufeinander keine Ionisationsstörung ausüben können.

Besonders bei Gesteinanalysen ergibt sich oft die Aufgabe, ganz kleine Mengen Strontium neben viel Calcium und Barium zu bestimmen. Darüber erschienen in der Literatur mehrere Mitteilungen. *Poluektov*[6] und Mitarbeiter haben die Bestimmung großer und kleiner Mengen Strontium in Erzen ausgearbeitet. Der Aufschluß des Erzes erfolgt durch Schmelzen mit einer Natriumcarbonat-Kaliumcarbonat-Mischung. Das Aluminium wird mittels Ammoniak gefällt. Im Falle der Anwesenheit von viel Strontium wurde die Calciumstörung durch Anwendung von Ammoniumchlorid ausgeschaltet. Bei kleinen Strontiummengen wird jedoch sowohl dem Untersuchungsmaterial als auch den Standardlösungen relativ sehr viel (30 mg/ml) Calciumoxyd zugesetzt. Die Apparatur ist mit einer Nebelkammer versehen. Demzufolge können die störenden Einflüsse theoretisch nicht gedeutet werden.

Der Strontiumgehalt des Meerwassers wurde von *Smales*[7] durch Kombination eines radiochemischen Verfahrens mit der flammenphotometrischen Messung bestimmt. Nach Copräcipitation des Strontiums mit Bariumsulfat wird der Lösung so lange mit ^{89}Sr indiziertes Strontium zugesetzt, bis die ursprüngliche flammenphotometrische Emission erreicht wird. Der Strontiumgehalt des Meerwassers kann daher bei Kenntnis der zugesetzten Strontiummenge und des Copräcipitationsfaktors be-

stimmt werden. *Chow* und *Thompson*[8] messen die Menge des Strontiums gleichfalls im Meerwasser. Sie führen die Bestimmung bei zwei Wellenlängen (460,7 und 454 nm) unter der Annahme aus, daß im Konzentrationsbereich des untersuchten Strontiums die störenden Emissionen bei beiden Wellenlängen gleiche Werte geben.

Die Mikrobestimmung des Strontiums in Whisky beschreiben *Pro* und *Mathers*[9]. Sie konnten die Untersuchung in Gegenwart von Dextrose erfolgreich durchführen.

Sugavara[10] und Mitarbeiter schreiben für die Messung des Strontiums die Verwendung von Weinsäure vor und bemerken, daß sie zur Messung auch einen Calciumüberschuß benötigen. Die Originalmitteilung ist uns nicht zugänglich, während aus dem Referat leider nicht zu entnehmen ist, ob mit einer Nebelkammer gearbeitet wurde oder nicht. Während unserer langjährigen Untersuchungen konnten wir nie feststellen, daß bei der Messung des Strontiumgehaltes von Lösungen die Gegenwart von Calcium notwendig gewesen wäre, um so weniger, als das Calcium im Verlaufe der Strontiumbestimmung höchstens eine additive Störung verursacht.

Diamond[11] bestimmt die in Portlandzement befindlichen kleinen Strontiummengen neben viel Calcium. Die Messung führte er an der atomaren Resonanzlinie durch. Die Untergrundstrahlung bestimmt er bei 466 nm und zieht diesen Wert von dem bei 460,7 nm gemessenen Emissionswert ab. Seine mitgeteilten Ergebnisse sind zufriedenstellend.

Taylor und *Paige*[12] verwenden die Flammenphotometrie zur Bestimmung des Strontiumgehaltes menschlicher und tierischer Knochen und stellen fest, daß in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme bei 681 nm, das heißt beim Molekülbandmaximum gemessen werden kann. Bei Anwesenheit von viel Calcium messen sie bei 460,7 nm.

Unsere Untersuchungen führten wir besonders aus zwei Gründen durch. Einerseits mußten im Rahmen konkreter Aufgaben kleine Strontiummengen in Gesteinen nachgewiesen werden, anderseits wollten wir die Frage klären, ob zwischen den Erdalkalien Ionisationsstörungen vorkommen. Diese Frage muß auf Grund der Ionisationsuntersuchungen der Erdalkalien wahrscheinlich negativ beantwortet werden. Wir halten es aber für notwendig, auch die experimentellen Beweise anzugeben. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, daß *Puchelt** eine Frage gleichen Charakters aufwarf.

Experimenteller Teil

Wir haben unsere Untersuchung mit einem Beckman-DU-Spektrophotometer unter Anwendung einer Photozelle durchgeführt. Die

* *H. Puchelt*, Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule Hannover, briefliche Mitteilung.

Zerstäubungsvorrichtung wurde bei uns angefertigt[13,17] und ermöglicht die unmittelbare Zerstäubung in die Flamme. Die Lösungen haben wir aus Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Calciumcarbonat der Qualität p. a. bereitet. Dieses lösten wir in etwas überschüssiger Salzsäure. Die Qualität der Salze wurde auch flammenphotometrisch geprüft. Die Konzentration der Strontiumlösungen betrug 10^{-4} bis 10^{-3} Mol/l, die der Barium- und der Calciumlösungen hingegen 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-1}$ Mol/l.

Das Spektrophotometer wurde auf einen Widerstand von 10000 MΩ und maximale Empfindlichkeit geschaltet, die Blende des optischen Systems auf 0,5 mm geöffnet. Die Zerstäubungsgeschwindigkeit bei den beiden verwendeten Zerstäuberbrennern betrug 0,16 ml/sec bzw. 0,05 ml/sec. In beiden Fällen verwendeten wir eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Den Druck des Wasserstoff- bzw. Sauerstoffgases haben wir auf 0,14 atü bzw. 1,26 atü eingestellt. Diese Druckwerte entsprachen dem Maximum der aufgenommenen Emissionsdruckkurven.

Meßergebnisse

Unsere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Danach üben Calcium und Barium eine additive Störung auf das Strontium aus. Es kann eindeutig nachgewiesen werden, daß keine emissionssteigernde

Tabelle 1

Mole Sr/l	Störendes Ion Mole Ca/l	$E_{460,7}$ korrigiert *	Abweichung Δ
10^{-4}	—	2,5	—
	10^{-3}	2,5	0
	$5 \cdot 10^{-3}$	2,3	— 0,2
	10^{-2}	2,6	+ 0,1
	$5 \cdot 10^{-2}$	2,7	+ 0,2
	10^{-1}	2,5	0
	$2 \cdot 10^{-1}$	2,0	— 0,5
	$5 \cdot 10^{-1}$	2,5	0

* Die Korrektur erfolgte unter Annahme der Addition der Molekülbande.

Tabelle 2

Mole Sr/l	Störendes Ion Mole Ba/l	$E_{460,7}$ korrigiert *	Abweichung Δ
10^{-4}	—	2,5	—
	10^{-3}	2,2	— 0,3
	$5 \cdot 10^{-3}$	2,4	— 0,1
	10^{-2}	1,7	— 0,8
	$5 \cdot 10^{-2}$	1,8	— 0,7

* Die Korrektur erfolgte unter Annahme der Addition der Molekülbande.

Wirkung beobachtet werden kann, da die Ergebnisse gleichmäßig in positiver und negativer Richtung streuen. Das Ausmaß der Ionisation ist bei Strontium wie auch bei Calcium und Barium so klein, daß es keinen analytisch meßbaren Effekt verursacht. Diese Tatsache wird auch durch die Angaben der Tabelle 3 unterstützt, in der wir die Ionisationsenergien[14] der Erdalkalien und die thermischen Dissoziationsenergien[15] ihrer Oxyde dargestellt haben. Es konnte bereits früher nachgewiesen werden, daß die Erdalkalien im Einklang mit den Literaturangaben erst nach der Oxyd- (bzw. Hydroxyd-) Bildung emittieren. Die Vorbedingung für die Freisetzung von Erdalkaliatomen ist daher die thermische Dissoziation der Erdalkalioxyde. Den oben erwähnten Angaben zufolge ist der Konzentrationswert des atomaren Bariums sehr niedrig, der des Strontiums und Calciums hingegen etwas größer. Das Gleichgewicht zwischen den gebildeten Ionen und Elektronen bei 2700° C wird durch das in großem Überschuß vorhandene, aber kaum ionisierte Erdalkalimetallsalz nicht in dem Maße verschoben, daß sich eine analytisch meßbare Emissionsänderung zeigt.

Tabelle 3

	Thermische Dissoziationsenergie der Oxyde, eV	Ionisationsenergie, eV
Ca	4,7 ± 0,5	6,11
Sr	4,6 ± 0,5	5,69
Ba	5,4 ± 0,5	5,21

Zur Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium oder Barium kann — wie wir dies in der Einleitung bereits erwähnten — so verfahren werden, daß die Emissionswerte in der Nähe und an der Resonanzlinie des Strontiums selbst gemessen werden. Die Differenz der beiden Meßergebnisse kann zur Bestimmung des Strontiums verwendet werden. Die zweite Wellenlänge darf in solcher Entfernung von der Resonanzlinie liegen, daß annähernd angenommen werden kann, daß die Untergrundstrahlung an beiden Stellen die gleiche ist. Man kann auch so vorgehen, daß man die Emission der zu untersuchenden Lösung bei zwei Wellenlängen mißt und die Emission bei 460,7 nm nach der früher angegebenen Methode[3] korrigiert. Auf eine ausführliche Diskussion gehen wir hier nicht ein, da wir die Verwendbarkeit der Methode sowohl für Linien- als auch für Bandenemissionen bereits behandelten[3,16].

Bei unseren bisherigen flammenphotometrischen Veröffentlichungen bemühten wir uns, den zwischen der Linien- und Bandenemission bestehenden Unterschied ausgeprägt zu betonen. Dieser Unterschied zeigt sich vom Gesichtspunkte der flammenphotometrischen Analyse in erster Linie darin, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Bandenemission linear ist. Die Kurve bei atomarer Emission hat davon ganz abweichend einen gekrümmten Charakter. Der bei den Molekülbanden auftretende lineare Zusammenhang zwischen Konzentration und Emission verkürzt

die Vorbereitungszeit der Standardserie, da die Anwendung einer einzigen Standardlösung gegebener Konzentration zur Aufstellung der Eichkurve genügt. Im Laufe unserer bisherigen Untersuchungen kam es einige Male, aber sehr selten und nur unter bestimmten extremen Bedingungen vor, daß die Linearität der Eichkurve bei Molekülbanden nicht zutraf. Um den Grund dieser Erscheinung aufzuklären, haben wir Untersuchungen mit Barium gemacht. Zu den Messungen haben wir die bei der Messung des Strontiums benützte Wellenlänge 460,7 nm verwendet, wo das Barium schon eine meßbare Molekülemission zeigt. Die flammenphoto-

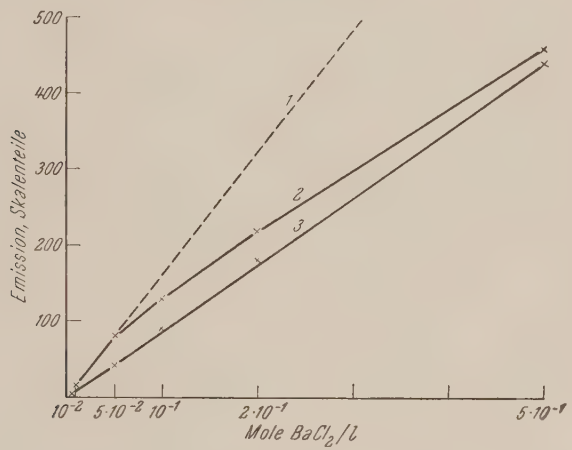

Abb. 1

Kurve 1: bei großer Zerstäubungsgeschwindigkeit (idealer Fall)
Kurve 2: bei großer Zerstäubungsgeschwindigkeit (gemessen)
Kurve 3: bei kleiner Zerstäubungsgeschwindigkeit (gemessen)

metrische Untersuchung derselben Lösungserie wurde unter Verwendung zweier verschiedener Zerstäuber durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Änderung der Zerstäubungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Verhältnissen die Ergebnisse ändert. Wenn die in die Flamme geführte Substanzmenge zu groß ist, das heißt die verfügbare Energie der Flamme während der Untersuchung sehr in Anspruch genommen wird, tritt auch im Falle der molekularen Emission eine gekrümmte Kurve auf. Wenn also bei den Molekülbanden die Eichkurve von der Geraden abweicht, muß die Zerstäubungsgeschwindigkeit vermindert werden. Wenn man diese Vorschrift nicht anwendet, hört die Additivität der Molekülemissionen auf. Dies zeigt die Tabelle 4.

Zwei verschieden konz. Strontiumlösungen und drei verschieden konz. Calciumlösungen sowie deren Gemische wurden analysiert. In der

Tabelle sind die Emissionswerte solcher Mischungen angeführt, deren Abhängigkeit von der Calciumkonzentration nicht mehr linear waren. Die Energie der Flamme war offensichtlich zur Anregung der zugeführten Substanzmengen nicht hinreichend, so daß höhere Calciumkonzentrationen eine Herabsetzung der Strontiumemission zur Folge hatten. Wie die Tabelle zeigt, verursacht auch die Zunahme der Strontiumkonzentration eine relative Abnahme der Emission, wie dies bei der Steigerung der Calciumkonzentration der Fall ist.

Tabelle 4

Mole Sr/l	Mole Ca/l	$E_{460,7}$	$E_{460,7}$ korrigiert*
$6 \cdot 10^{-4}$	—	14,8	—
10^{-3}	—	26,0	—
—	10^{-1}	14,0	—
—	$2 \cdot 10^{-1}$	28,2	—
—	$5 \cdot 10^{-1}$	51,5	—
$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-1}	27,0	13,0
$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$	40,0	11,8
$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-1}$	60,0	8,5
10^{-3}	10^{-1}	36,0	22,0
10^{-3}	$2 \cdot 10^{-1}$	43,5	15,3
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-1}$	66,0	12,5

* Die Korrektur erfolgte durch Abziehen der entsprechenden Ca-Emission.

Wie sich aus der einleitenden Besprechung der Literatur ergibt, werden sowohl das Linien- als auch Bandenspektrum des Strontiums zur Bestimmung dieses Elements herangezogen. Nach unseren Erfahrungen ist die Verwendung der atomaren Emission für analytische Zwecke brauchbarer, wiewohl die Eichkurve gekrümmt ist. Besonders für qualitative Analysen ist es empfehlenswert, die Untersuchungen bei einer Wellenlänge von 460,7 nm durchzuführen.

Zusammenfassung

Die Verfasser untersuchten die flammenphotometrische Bestimmbarkeit des Strontiums in Gegenwart von viel Calcium und Barium, um etwaige Ionisationsstörungen nachweisen zu können. Es wurde festgestellt, daß solche Störungen zwischen Erdalkalimetallen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme nicht auftreten.

Es wurde gleichfalls untersucht, welcher Zusammenhang zwischen der in der Zeiteinheit zerstäubten Substanzmenge und der Molekülbandemission besteht. Die in diesem Falle manchmal auftretenden Anomalien konnten erklärt und ein Verfahren zur Korrektur der dadurch verursachten Fehler angegeben werden.

Summary

A study was made of the possibility of determing strontium by means of the flame photometer in the presence of much calcium and barium in order to be able to detect the possible presence of ionization interferences. It was found that such interferences between alkaline earth metals do not occur in the hydrogen-oxygen flame.

A study was likewise made to discover the relation between the amounts of material atomized per unit of time and the molecular band emission. The anomalies sometimes observed in this case were explained and a procedure was given for correcting the error due to this cause.

Résumé

Les auteurs ont étudié la possibilité de détermination du strontium par photométrie de flamme, en présence de grandes quantités de calcium et de baryum afin de mettre en évidence les éventuelles perturbations dues à l'ionisation. Il a été établi que de telles perturbations entre métaux alcalino-terreux ne se produisent pas dans la flamme oxhydrique. Les auteurs ont simultanément étudié la relation qui existe entre la quantité de substance pulvérisée par unité de temps et les bandes moléculaires d'émission. Les anomalies qui se produisent fréquemment dans ce cas ont été éclaircies ce qui a permis d'établir une technique de correction des erreurs résultantes.

Literatur

[1] *A. Hegedüs, T. Millner* und *E. Pungor*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 304 (1953).

[2] *W. Schuhknecht* und *H. Schinkel*, Z. analyt. Chem. **160**, 22 (1958).

[3] *E. Pungor* und *A. Hegedüs*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 308 (1953).

[4] *O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer* und *H. M. Sell*, Analyt. Chemistry **25**, 320 (1953).

[5] *Tj. Hollander, A. J. Borgers* und *C. T. J. Alkemade*, Appl. Sci. Research **58**, 409 (1956).

[6] *N. S. Poluektov, M. P. Nikonova, Ts. A. Leiderman* und *G. S. Lauer*, Shurnal Analititscheskoi Chimii **12**, 699 (1957).

[7] *A. A. Smales*, Analyst **76**, 348 (1951).

[8] *T. J. Chow* und *T. G. Thompson*, Analyt. Chemistry **27**, 18 (1955).

[9] *M. J. Pro* und *A. P. Mathers*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **39**, 225 (1956).

[10] *K. Sugavara, T. Koyama* und *N. Kawasaki*, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 683 (1956).

[11] *J. J. Diamond*, Analyt. Chemistry **27**, 913 (1955).

[12] *A. E. Taylor* und *H. H. Paige*, Analyt. Chemistry **27**, 282 (1955).

[13] *E. Pungor* und *A. Hegedüs*, Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178 (1954).

[14] *R. Mavrodineanu* und *H. Boiteux*, L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Paris: Masson. 1954. S. 116.

[15] *A. G. Gaydon*, Dissociation Energies. London: Chapman & Hall. 1953. S. 202.

[16] *E. Pungor* und *E. É. Zapp*, Acta Chim. Hungarica **10**, 179 (1956).

[17] *E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege* und *E. É. Zapp*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1247.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Neunkircher Eisenwerk A. G., Neunkirchen/Saar

Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich

Die Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd

(2. Mitteilung)

Von

S. Meyer und **O. G. Koch**

(Eingegangen am 25. März 1959)

In der vorangegangenen ersten Mitteilung[1] wurde eine Vorschrift für die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl beschrieben. Mit dem angegebenen Verfahren werden aus einer Einwaage von 200 bis 400 μg folgende Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge bestimmt: Kieselsäure aus der Gewichtsdifferenz durch Abrauchen mit Flußsäure, Eisen photometrisch mit o-Phenanthrolin, Aluminium photometrisch mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform, zuletzt Mangan photometrisch mit Natriumdiäthyldithiocarbamat/Chloroform.

Das angegebene Verfahren liefert zufriedenstellende Ergebnisse, deren rel. Fehler $\pm$ 5 bis 10% beträgt. Obwohl nach Literaturangaben[2] Aluminium auch noch unterhalb p_H 5 extrahierbar ist, konnte unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen beobachtet werden, daß sich das Aluminium bei p_H 5 gelegentlich nur langsam bzw. schwer extrahieren läßt. In solchen Fällen wurde die Extraktion bei p_H 5,2 bis 5,4 mit befriedigendem Ergebnis durchgeführt. Grundsätzlich verläuft die Extraktion des Aluminiums als Oxinat bei höherem p_H-Wert in der Mitte seines Extraktionsbereiches besser als bei dessen Beginn. Eine Extraktion des Aluminiums bei einem höheren p_H-Wert ist aber nicht möglich, da das anwesende Mangan von p_H 5,7 bis 5,9 an aufwärts gleichfalls als Oxinat extrahiert wird und so die photometrische Aluminiumbestimmung stört. Aus diesem Grunde muß auch der p_H-Wert von 5,2 bis 5,4 genau

eingehalten werden, was als ein gewisser Nachteil empfunden wird, der die Analyse unnötig erschwert.

Deshalb wurde die bereits in der ersten Mitteilung[1] angedeutete weitere Möglichkeit zur Analyse von Oxydeinschlüssen, wobei das Mangan vor dem Aluminium extrahiert und bestimmt wird, auf ihre Eignung und Leistungsfähigkeit genau überprüft. Wie in der ersten Mitteilung[1] erfolgte diese Überprüfung mit aus Stammlösungen hergestellten Lösungsgemischen und mit Oxydgemisch. Wie sich zeigte, erhält man mit dem im folgenden beschriebenen Verfahren ebenso befriedigende Ergebnisse mit einem rel. Fehler von $\pm$ 5 bis 10% wie nach der Vorschrift der ersten Mitteilung (s. Tabelle 1), ohne daß dabei die erwähnte Schwierigkeit auftritt. Gegenüber dem früher mitgeteilten hat das geänderte Verfahren größere Vorteile, weshalb die anfallenden Analysen in unserem Laboratorium jetzt so durchgeführt werden.

Tabelle 1. Überprüfung des Verfahrens mit Stammlösungen und Oxydgemisch

Probe	vorgelegt, µg/ml			gefunden, µg/ml			relativer Fehler, %		
	Fe	Mn	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn	Al
Synthetisches Lösungsgemisch	200	500	500	177	514	496	— 11,5	+ 2,8	— 0,8
	40	100	100	41	102	93	+ 2,5	+ 2	— 7

Probe	vorgelegt, %			gefunden, %			relativer Fehler, %		
	FeO	MnO	Al_2O_3	FeO	MnO	Al_2O_3	FeO	MnO	Al_2O_3
Oxydgemisch	13,5	7,7	30	15,0	7,8	28	+ 11	+ 1,3	— 6,6
				13,4	7,8	27	— 0,7	+ 1,3	— 10
				14,2	8,4	33	+ 5	+ 9	+ 10
				13,2	8,2	29	— 2	+ 6,5	— 3,3

Da durch den Zusatz von Natriumdiäthyldithiocarbamat-Lösung der p_H-Wert der Probelösung nach jeder Extraktion um etwa 0,6 bis 0,8 p_H-Einheiten verschoben wird, würde man infolge teilweisen Ausfallens von Aluminiumhydroxyd zu niedrige Aluminiumwerte erhalten. Deshalb ist es erforderlich, vor der Manganextraktion Tartrat zuzusetzen. Dessen Menge darf aber nicht zu groß sein, da sie sonst die Reaktion zwischen Aluminium und 8-Hydroxychinolin verzögert. Obwohl unter den angegebenen Arbeitsbedingungen durch den Tartratzusatz keine niedrigeren Aluminiumwerte beobachtet wurden, empfiehlt es sich, die Eichkurve mit dem gleichen Tartratzusatz aufzustellen. Die Anwesenheit von Tartrat hat weiterhin den Vorteil, daß Emulsionen, die sonst gelegentlich auftreten und die Phasentrennung erschweren, vermieden werden.

Weiterhin wurde die Möglichkeit überprüft, das nach dem Ausschütteln des Eisens zur Entfernung des Wasserstoffperoxyd- und Säureüberschusses erforderliche Eindampfen der verbleibenden wäßrigen Phase zu umgehen. Der für den letztgenannten Arbeitsgang erforderliche Zeitaufwand läßt sich wesentlich verkürzen, wenn das überschüssige Wasserstoffperoxyd mit Hydroxylaminhydrochlorid entfernt und anschließend die wäßrige Phase mit Ammoniak neutralisiert wird. Die Analysendauer wird dadurch um etwa $^1/_2$ Stunde verkürzt. Dieses Verfahren kann allerdings nur dann mit befriedigendem Erfolg durchgeführt werden, wenn das zur Neutralisation verwendete Ammoniak einen sehr geringen Metallgehalt aufweist, so daß der Blindwert hinreichend niedrig wird.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien: Ammoniumtartrat, 10%ige wäßrige Lösung. Die übrigen Reagenzien wurden bereits in der ersten Mitteilung[1] angegeben.

Kieselsäure

200 bis 400 μg Probematerial werden in einen Mikroplatintiegel eingewogen, mit Flußsäure/Perchlorsäure abgeraucht und aus der Gewichtsdifferenz der Gehalt an Kieselsäure berechnet[1].

Eisenoxyd

Der im Platintiegel verbliebene Rückstand wird mit 50 mg eines Gemisches von Natriumcarbonat/Kaliumcarbonat/Borax aufgeschlossen und die Schmelze mit Salzsäure gelöst. Das Eisen wird nun aus der 6-n salzsauren Lösung durch Extraktion mit Diäthyläther abgetrennt und anschließend mit o-Phenanthrolin photometrisch bestimmt[1].

Manganoxyd

Die von der Eisenextraktion verbliebene und in einen zweiten Schütteltrichter übergeführte wäßrige Phase wird zur Zerstörung des vorhandenen Wasserstoffperoxyds mit 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, vorsichtig umgeschwenkt und dann 1 Minute lang unter mehrmaligem Lüften kräftig geschüttelt. Danach wird die wäßrige Lösung in eine Quarzschale (50 ml Inhalt) mit Ausguß abgelassen und auf dem Porzellansandbad bzw. Porzellan- oder Glaswasserbad 5 bis 10 Minuten leicht erwärmt, bis noch anwesender Äther vollständig vertrieben ist. Zur Lösung fügt man dann 0,5 ml Ammoniumtartratlösung, stellt mit konz. Ammoniak und 6-n Ammoniak auf p_H 2 ein und führt die Lösung nach dem Abkühlen in einen 100-ml-Schütteltrichter über. Man fügt 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung hinzu und stellt mit 6-n Ammoniak auf

p_H 4,8 ein. Dann wird mit 2 ml Carbamatlösung versetzt, 10 Sekunden kräftig geschüttelt, und der p_H-Wert auf p_H 5,2 bis 5,4 korrigiert. Nun extrahiert man 1 Minute lang mit 10 ml Chloroform und läßt die organische Phase nach der Phasentrennung in einen 25-ml-Meßkolben ab. Zur wäßrigen Lösung werden abermals 2 ml Carbamatlösung hinzugegeben, geschüttelt, der p_H-Wert auf 5,2 bis 5,4 korrigiert, mit 5 ml Chloroform extrahiert und die organische Phase in den Meßkolben abgelassen. Die Extraktion wird noch einmal mit 5 ml Chloroform wiederholt und schließlich der Meßkolben mit Chloroform bis zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen erfolgt die Messung der Extinktion bei 500 nm gegen Chloroform. Küvettenschichtdicke s. Tabelle 1 der ersten Mitteilung[1].

Tonerde

Die von der Manganextraktion verbliebene wäßrige Lösung wird auf p_H 5,7 bis 5,8 eingestellt. Man extrahiert dann 1 Minute lang mit 10 ml Oxinlösung und läßt die Chloroformphase nach der Phasentrennung in einen 25-ml-Meßkolben ab. Der p_H-Wert der wäßrigen Lösung wird nachgeprüft und die Extraktion noch zweimal mit je 5 ml Oxinlösung wiederholt. Bei höherem Tonerdegehalt kann gegebenenfalls eine vierte Extraktion mit 3 ml Oxinlösung erforderlich sein. Die im Meßkolben vereinigten Extrakte werden mit Oxinlösung bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und die Extinktion gegen Oxinlösung bei 395 nm gemessen. Küvettenschichtdicke s. Tabelle 1 der ersten Mitteilung[1].

Die Bedeutung des Blindwertes, gereinigter Reagenzien und einwandfreier Arbeitsbedingungen wurde bereits früher besprochen[1] und sei hier nochmals besonders hervorgehoben.

Für die sehr sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche bei der Ausarbeitung des vorliegenden Verfahrens danken wir Frau Dr. *G. A. Koch* und Herrn *H. Siffrin*.

Zusammenfassung

Es wird eine Verbesserung des bereits früher mitgeteilten Verfahrens[1] zur Mikroanalyse von Oxydeinschlüssen in Stahl beschrieben. Aus einer Einwaage von 200 bis 400 μg werden in der angegebenen Reihenfolge ermittelt: Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure aus der Gewichtsdifferenz; der Rückstand wird aufgeschlossen, gelöst, Eisen mit Diäthyläther extraktiv abgetrennt und mit o-Phenanthrolin photometrisch bestimmt; Mangan wird anschließend mit Natriumdiäthyldithiocarbamat-Chloroform extrahiert und photometrisch als Carbamat, Aluminium schließlich nach Extraktion mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform photometrisch als Oxinat bestimmt. Für die Analyse von vier Einzelproben benötigt man $5^1/_2$ bis $7^1/_2$ Stunden. Der rel. Fehler beträgt $\pm$ 5 bis 10%.

Summary

An improvement is described in the previously published method for the microanalysis of oxide inclusions in steel. A sample of 200 to 400 μg furnishes the following determinations in the order: silica by fuming with hydrofluoric acid and noting the loss in weight; the residue is decomposed, dissolved, the iron removed by extraction with diethyl ether and measured photometrically with *o*-phenanthroline; manganese is then extracted with sodium diethyldithiocarbamate/chloroform and determined photometrically as carbamate; aluminium extracted with 8-hydroxyquinoline/chloroform and determined photometrically as oxinate. Four separate samples require 5.5 to 7.5 hours. The relative error is $\pm$ 5 to 10%.

Résumé

Description d'une amélioration du mode opératoire déjà publié pour la microanalyse d'inclusions d'oxydes dans l'acier. A partir d'une pesée de 200 à 400 μg, les déterminations suivantes sont effectuées dans l'ordre donné: la silice est déterminée par évaporation à sec en présence d'acide fluorhydrique, par différence de poids; le résidu est attaqué, dissout, le fer en est séparé par extraction à l'éther diéthylique et dosé photométriquement après réaction sur l'*o*-phénanthroline; le manganèse est ensuite extrait par le chloroforme après traitement par le diéthyldithiocarbamate de sodium et dosé photométriquement sous forme de carbamate; l'aluminium est finalement extrait par le chloroforme après traitement par l'hydroxy-8 quinoléïne et dosé photométriquement sous forme d'oxinate. L'analyse de 4 échantillons nécessite de 5,5 à 7,5 heures. L'erreur relative s'élève à $\pm$ 5 à 10%.

Literatur

[1] *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 744.

[2] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1950.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β-Nitroso-α-naphthol durch Ausschütteln mit Chloroform

Von

Walter Nielsch*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1959)

Das Reagens β-Nitroso-α-naphthol wurde schon lange zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Kobalt vorgeschlagen[1–16]. Nach unseren Feststellungen haben sich *Baron*[10], *Claassen* und *Daamen*[11] sowie zuletzt *Schüller*[16] mit dieser Bestimmung des Kobalts mittels Ausschüttelmethoden ausführlicher beschäftigt. Bei der Nacharbeit von Ausschüttelmethoden, die vor dem Erscheinen der Arbeit von *Schüller* ausgeführt wurden, wurde verschiedenen Beobachtungen nachgegangen, die Veranlassung gaben, die bisher vorgeschlagenen analytischen Möglichkeiten für diese Verfahren zu überprüfen. Ein vorteilhaftes Arbeitsprinzip wurde bereits von *Jung*[3] angegeben. Hierbei wird die zu prüfende neutrale Lösung mit 3 Tropfen einer 0,1%igen alkalischen Lösung des Reagens mit 2 Tropfen 1-m Natriumhydroxyd- und Rochell-Salzlösung versetzt. Nach 30 Minuten Wartezeit werden 0,5 bis 1 ml Benzol und 2 bis 5 Tropfen 5-n Schwefelsäure zugegeben. Es wird einige Minuten geschüttelt und der gebildete Kobaltkomplex und das überschüssige Reagens im Benzol aufgenommen. Um das überschüssige Reagens aus der Benzolschicht zu entfernen, wird mit verd. Natronlauge geschüttelt, so daß nur der Kobaltkomplex in der Benzolschicht verbleibt. Dieses Prinzip wurde mit kleinen Änderungen von *Baron*[10–12] angewendet. Die Fällung wird in der Siedehitze vorgenommen und mit Toluol kalt extrahiert. *Claassen* und *Daamen* sowie *Schüller* ziehen die Fällung in der Kälte vor, da bei der Fällung in der Hitze Eisen(III)-salze reduziert werden und die Bestimmung stören. Außerdem benutzen diese Autoren Chloroform zum Ausschütteln, während *Schüller* 24 Stunden nach der Fällung mit Toluol extrahiert.

* Mannheim, Karl-Reiss-Platz 12.

Experimenteller Teil

Es wurden zunächst reine Kobaltsalzlösungen nach der Vorschrift von *Claassen* und *Daamen* bearbeitet und Mengen von 10 bis 200 μg Kobalt ausgeschüttelt. Hierbei wurde festgestellt, daß es nicht möglich ist, das Kobalt in der angegebenen Zeit von 30 Minuten vollständig zu fällen, was *Schüller* bereits erkannt hat.

Die Eichkurven nach der Arbeitsvorschrift von *Claassen* und *Daamen* sind reproduzierbar und analytisch auswertbar. Doch muß bei Verwendung dieses Verfahrens die Tatsache der nicht vollständigen Kobaltfällung berücksichtigt werden, da hierdurch die Anwendungsmöglichkeiten begrenzt sind. Die ersten Versuchsreihen wurden daher erst nach einer Wartezeit von 24 Stunden ausgeschüttelt, wie dies auch *Schüller* vorschreibt.

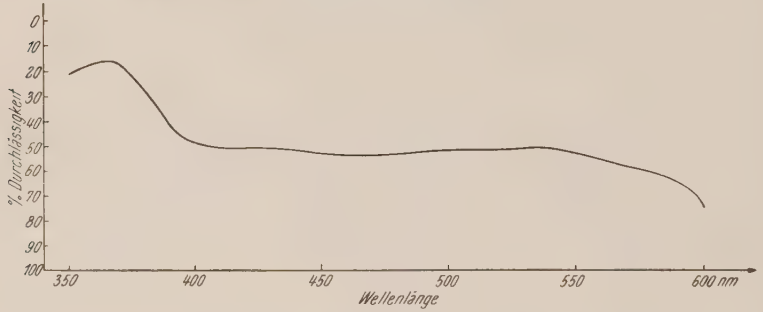

Abb. 1. Absorptionskurve von Kobalt-β-Nitroso-α-Naphthol in Chloroform

Eine dieser angefallenen Lösungen wurde im Elko II mit der Glühlampe und verschiedenen Filtern durchgemessen. Es wurden folgende Extinktionsmodulwerte erhalten:

Filter S 38 E	0,2708
Filter S 42 E	0,1349
Filter S 45 E	0,1249
Filter S 47 E	0,1226
Filter S 49 E	0,1261
Filter S 53 E	0,1302
Filter S 55 E	0,1203

Wie diese Werte zeigen, liegt die Extinktion am höchsten im kurzwelligen Gebiet. Daher wurde mit einem Spektralphotometer (Beckman DU) die Absorptionskurve der Chloroform-Kobalt-β-Nitroso-α-naphthol-Verbindung aufgenommen (Abb. 1).

Ausschütteln des Kobaltkomplexes mit verschiedenen Lösungsmitteln

Eine Kobaltlösung wurde nach der beschriebenen Vorschrift behandelt und dann nach 24 Stunden dreimal ausgeschüttelt, wobei mit 25 ml,

10 und 10 ml Lösungsmittel jeweils 1 Minute ausgeschüttelt und im 50-ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt wurde.

Gemessen wurde in der 1-cm-Küvette mit Filter S 38 E und Quecksilberbrenner in Verbindung mit dem UV-Kondensor im Elko II.

Lösungsmittel	Extinktionsmodul	Wäßrige Phase
Toluol	0,604	leicht gelb gefärbt
Tetrachlorkohlenstoff	0,584	leicht gelb gefärbt
Brombenzol	0,442	leicht gelb gefärbt
Xylol	0,579	fast farblos
Chloroform	0,642	fast farblos

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß die Chloroformphase die höchsten Extinktionswerte liefert. Daher wurde bei der weiteren Untersuchung der verschiedenen Analyseneinflüsse nur mit Chloroform extrahiert.

Zeitbedarf für die Ausschüttelung des Kobaltkomplexes

Claassen und *Daamen* sehen eine dreimalige Ausschüttelung der wäßrigen Lösung mit je 20, 15 und 10 ml Chloroform als erforderlich an.

Es wurde versucht, mit einer einmaligen Ausschüttelung auszukommen; hierzu wurden folgende Versuche unternommen:

1. Eine kobalthaltige Probelösung wurde nach der Zugabe des Fällungsmittels nach einer Wartezeit von 24 Stunden jeweils mit 20, 15 und 10 ml Chloroform extrahiert und im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt.

2. Eine auf gleichem Wege vorbereitete Lösung wurde einmal mit 50 ml Chloroform extrahiert.

3. Eine in gleicher Weise wie unter 1. vorbereitete Lösung wurde einmal mit 25 ml Chloroform extrahiert.

Extinktionswerte
(Elko II, Filter S 38 E, Quecksilberbrenner und UV-Kondensor)

Gemäß Versuch 1	Ext. = 0,330
Gemäß Versuch 2	Ext. = 0,330
Gemäß Versuch 3	Ext. = 0,672

Beim Ausschütteln mit 25 ml Chloroform wird etwa die doppelte Extinktion gefunden wie mit 50 ml. Es ist also möglich, die Kobaltverbindung mit 25 ml Chloroform durch einmalige Ausschüttelung zu extrahieren. Durch die Verwendung von nur 25 ml Chloroform wird

somit die Empfindlichkeit der Methode erhöht und der Ausschüttelvorgang auf 1 Minute abgekürzt.

Kobaltmindestkonzentration der wäßrigen Phase zur sicheren Bestimmung und Erfassung

Um die einzuhaltenden Kobaltmindestkonzentrationen zu ermitteln, wurde jeweils die gleiche Kobaltmenge von 50 μg mit verschiedenen Teilen Wasser verdünnt, so daß Konzentrationen von 1 μg bis 0,12 μg Kobalt pro ml Lösung vorlagen. Aus diesen wäßrigen Lösungen wurde das Kobalt 24 Stunden nach der Fällung jeweils mit 25 ml Chloroform 1 Minute ausgeschüttelt; dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Kobaltkonzentrationen	Extinktion
1 μg Kobalt/ml Wasser	0,674
0,67 μg Kobalt/ml Wasser	0,678
0,5 μg Kobalt/ml Wasser	0,675
0,33 μg Kobalt/ml Wasser	0,672
0,20 μg Kobalt/ml Wasser	0,679
0,12 μg Kobalt/ml Wasser	0,676

In einer Verdünnung von 0,12 μg/ml ist Kobalt also noch sicher bestimmbar. Es ist anzunehmen, daß Kobalt auch noch in geringeren Konzentrationen erfaßt werden kann, doch lag für unsere Aufgaben keine Veranlassung vor, dies näher zu untersuchen.

Abhängigkeit der Extrahierbarkeit vom p_H-Wert

Claassen und *Daamen* geben bei der Arbeitsvorschrift an, daß sich der Kobaltkomplex in einem p_H-Bereich von 2,5 bis 5,0 quantitativ extrahieren läßt, während *Schüller* bei $p_H = 4$ arbeitet.

Unter den von uns gewählten Bedingungen wurden in die Kobaltlösung 20 ml Natriumcitratlösung gegeben und danach verschiedene p_H-Werte mit 2-n Natronlauge oder 2-n Salzsäure eingestellt. Nach weiterer Zugabe von 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 2 ml der Reagenslösung wurde über Nacht stehengelassen und am nächsten Tag mit je 25 ml Chloroform 1 Minute ausgeschüttelt. Nachdem die Chloroformphase einmal durch Schütteln mit 2-n Salzsäure und zweimal mit 2-n Natronlauge gereinigt war, um das nicht in Reaktion getretene Reagens zu entfernen, konnte sie gegen eine jeweils gleichbehandelte Probe ohne Kobaltzugabe als Blindlösung gemessen werden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Kobaltverbindung in einem p_H-Bereich von 2,0 bis 9,0 durch eine einmalige Behandlung mit Chloroform quantitativ extrahiert werden kann.

Beschleunigung der Reaktion des Kobalts mit dem Reagens

Da wir die Arbeitsweise nach *Baron*, der die Kobaltverbindung in der Siedehitze herstellt, nicht wählen wollten, anderseits die von *Claassen* und *Daamen* angegebene Wartezeit von 30 Minuten für die quantitative Fällung in der Kälte nicht ausreichend ist, haben wir zunächst eine 24stündige Wartezeit vor dem Ausschütteln eingehalten, wie dies auch *Schüller* vorschreibt. Es wurde versucht, diese Wartezeit durch Schütteln der Analysenlösung mit allen notwendigen Reagenzien vor der Chloroformzugabe abzukürzen. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt: Nach der Zugabe von Natriumcitratlösung, dem Einstellen des p_H-Wertes und nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Reagenslösung wurde eine bestimmte Zeit mit der Schüttelmaschine geschüttelt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 25 ml Chloroform 1 Minute ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wurde danach durch Schütteln mit 2-n Salzsäure und 2-n Natronlauge gereinigt und konnte dann gegen eine gleichbehandelte Lösung ohne Kobaltzusatz gemessen werden. Die dabei erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

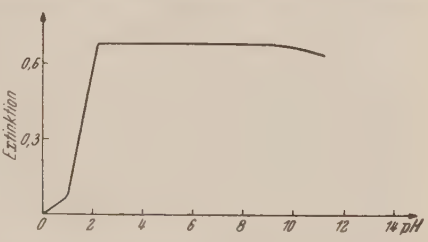

Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion im Chloroformextrakt bei der Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol vom pH-Wert in der wäßrigen Phase

Schüttelzeit	Extinktion
5 Minuten	0,315
15 Minuten	0,583
25 Minuten	0,632
30 Minuten	0,669
Über Nacht stehen gelassen	0,673

Aus diesen Werten geht hervor, daß die Reaktion des Kobalts mit dem Reagens durch das 30minütige Schütteln so beschleunigt wird, daß die Fällung praktisch quantitativ ist.

Extrahierbarkeit des Kobaltkomplexes mit 25 ml Chloroform

Eine Lösung von 40 mg Kobalt wurde nach Zugabe von 20 ml 40%iger Natriumcitratlösung nach dem Einstellen des p_H-Wertes auf 3 bis 4 und nach weiterer Zugabe von 1 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung mit 60 ml 1%iger β-Nitroso-α-naphthollösung in Eisessig versetzt,

30 Minuten geschüttelt und 1 Minute mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit 2-n Salzsäure und 2-n Natronlauge durch Ausschütteln gereinigt und dann im Meßkolben mit Chloroform verdünnt, da sie zu stark gefärbt war. Die verd. Lösung konnte in der 2-cm-Küvette mit der Quecksilberlampe und Filter S 38 E gemessen werden. Es hatten sich 37,6 mg Kobalt im Chloroform gelöst.

Da für eine photometrische Kobaltbestimmung so große Kobaltmengen nicht in Frage kommen, wurde der Versuch damit abgebrochen, da sich gezeigt hat, daß 25 ml Chloroform zur Extraktion der bei analytischen Aufgaben anfallenden Kobaltverbindungen auf jeden Fall ausreichen.

Erfüllung des Beer-Lambertschen Gesetzes

Verschiedene Kobaltmengen wurden über Nacht gefällt und dann mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Es wurde gegen eine gleichbehandelte Blindlösung gemessen, und zwar je nach Kobaltkonzentration in 1-, 2- und 5-cm-Küvetten. Jede Chloroformlösung wurde mit der Quecksilberlampe und Filter S 38 E und mit der Glühlampe und Filter S 53 E gemessen.

5-cm-Küvette, Hg-Lampe, Filter S 38 E

μg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro μg Co berechnet
4,00	0,2612	0,0131
8,00	0,5143	0,0129
12,00	0,6968	0,0116

5-cm-Küvette, Glühlampe, Filter S 53 E

μg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro μg Co berechnet
4,00	0,0946	0,00474
8,00	0,1858	0,00464
12,00	0,2557	0,00426

2-cm-Küvette, Hg-Lampe, Filter S 38 E

μg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro μg Co berechnet
4,00	0,1101	0,0138
8,00	0,2041	0,0128
10,00	0,2532	0,0127
12,00	0,2832	0,0118
25,00	0,6133	0,0123

2-cm-Küvette, Glühlampe, Filter S 53 E

µg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro µg Co berechnet
4,00	0,0434	0,00543
8,00	0,0752	0,00470
10,00	0,0947	0,00474
12,00	0,1072	0,00443
25,00	0,2269	0,00454

1-cm-Küvette, Hg-Lampe, Filter S 38 E

µg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro µg Co berechnet
4,00	0,0655	0,0166
8,00	0,1158	0,0145
10,00	0,1379	0,0138
12,00	0,1530	0,0127
25,00	0,3177	0,0127
50,00	0,6364	0,0127

1-cm-Küvette, Glühlampe, Filter S 53 E

µg Co in 25 ml Chloroform	Extinktion	Extinktionsmodul pro µg Co berechnet
4,00	0,0246	0,00615
8,00	0,0432	0,00540
10,00	0,0511	0,00511
12,00	0,0531	0,00443
25,00	0,1173	0,00469
50,00	0,2342	0,00468

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ist das Beer-Lambertsche Gesetz scheinbar nicht erfüllt. Es wird angenommen, daß für diese Bestimmung die Monochromasie der Meßstrahlung noch nicht ausreichte.

Aufstellung der Eichkurve für eine Wartezeit von 24 Stunden

4 bis 50 µg Kobalt wurden in einem 100-ml-Schütteltrichter mit 20 ml Natriumcitratlösung (40%ig) versetzt. Mit 2-n Salzsäure wurde das p_H mit Hilfe von Indikatorpapier auf 3 bis 4 eingestellt. Nach der Zugabe von 1 ml Wasserstoffperoxyd (30%) und 2 ml β-Nitroso-α-naphthollösung (1%ig in Eisessig) wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen und dann mit 25 ml Chloroform 1 Minute ausgeschüttelt. Nachdem sich die Chloroformlösung von der wäßrigen Phase getrennt hatte, wurde sie in einen zweiten Schütteltrichter abgelassen, mit 20 ml 2-n Salzsäure 1 Minute, dann noch zweimal mit je 20 ml 2-n Natronlauge

ausgeschüttelt und schließlich durch ein Schwarzbandfilter in die Küvette filtriert.

Es wurden Eichkurven für die Quecksilberlampe mit Filter S 38 E und für die Glühlampe mit Filter S 53 E aufgenommen. Die Eichwerte enthält die Tabelle im Abschnitt „Erfüllung des Beer-Lambertschen Gesetzes".

Aufstellung der Eichkurve mit Schüttelzeit 30 Minuten

Um die 24stündige Wartezeit nach der Fällung des Kobalts zu umgehen, wurden weitere Eichwerte aufgenommen. Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

Kobaltsalz bzw. Blindansatz in 10 ml Wasser gelöst, werden in je einen 100-ml-Schütteltrichter gegeben. 20 ml Natriumcitratlösung (40%ig)

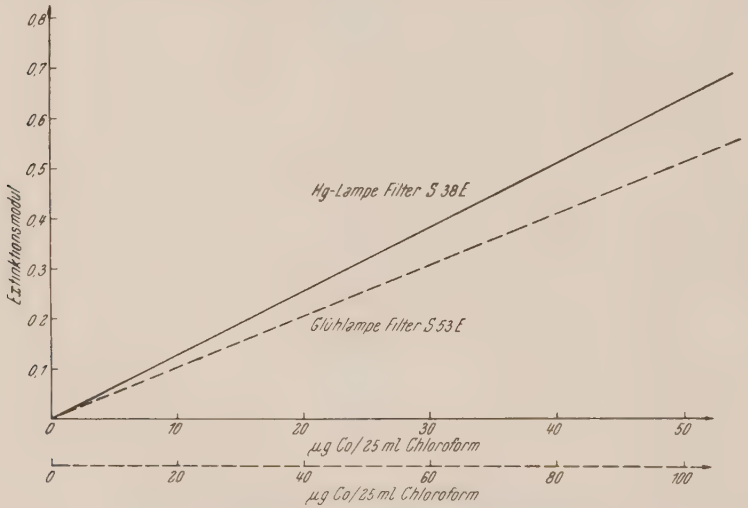

Abb. 3. Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol 1-cm-Küvette im Elko II. ——— Hg-Lampe, Filter S 38 E, ····· Glühlampe, Filter S 53 E

werden zugegeben und mit 2-n Salzsäure auf ein p_H von 3 bis 4 eingestellt. Nach der weiteren Zugabe von 1 ml Wasserstoffperoxydlösung (30%ig) werden 4 ml Reagenslösung (1 g β-Nitroso-α-naphthol in 100 ml Eisessig gelöst, mit 1 g Aktivkohle geschüttelt und filtriert) zugefügt und anschließend beide Ansätze $^1/_2$ Stunde auf der Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Nach Zugabe von 25 ml Chloroform aus einer Titrierbürette wird 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Man läßt die Chloroformphasen je in einen 100-ml-Schütteltrichter ab, gibt zu jedem Extrakt 20 ml 2-n Salzsäure hinzu und schüttelt erneut 1 Minute kräftig. Die Chloroformphasen gibt man erneut je in einen neuen Schütteltrichter und schüttelt

sie zweimal mit je 2-n Natronlauge 1 Minute. Die Chloroformschichten (Kobaltsalz und Blindprobe) werden nach dem Absitzen durch ein Schwarzbandfilter direkt in 2-cm-Küvetten filtriert und im Elko II mit Hg-Brenner und Filter S 38 E gemessen.

Für diese Arbeitsvorschrift wurden die in Abb. 3 und 4 wiedergegebenen Eichkurven erhalten. Die ermittelten Streuungen waren geringer als 1%.

Zusammenfassung

In Ergänzung zu früheren Arbeiten wird nachgewiesen, daß das Reagens β-Nitroso-α-naphthol gestattet, Kobalt in Konzentrationen unter

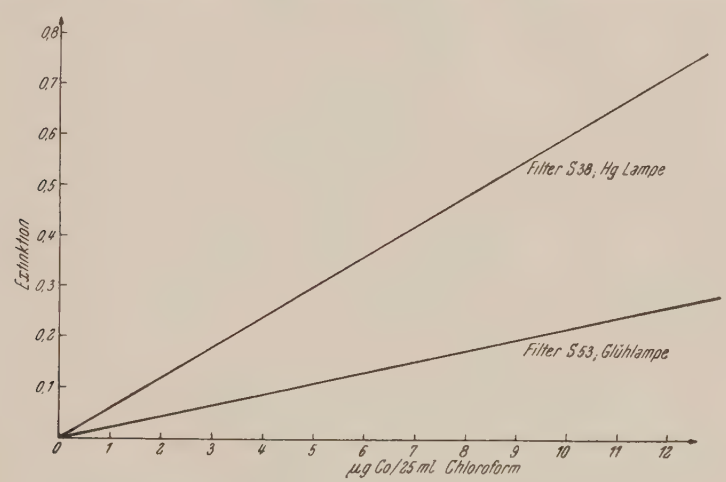

Abb. 4. Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol im Elko II in 5-cm-Küvetten.

0,12 µg/ml quantitativ zu fällen und mit Chloroform auszuschütteln. Da die Fällung normalerweise erst nach 24 Stunden beendet ist, wurde diese Wartezeit durch intensives Schütteln vor der Chloroformzugabe auf 30 Minuten abgekürzt. Es wird gezeigt, daß die Kobaltverbindung im p_H-Bereich 2 bis 9 quantitativ gefällt und nach einmaliger Chloroformausschüttelung und entsprechender Reinigung der Chloroformphase mit Natronlauge und Salzsäure direkt photometrisch ausgewertet werden kann.

Summary

Supplementing earlier studies, it has been shown that the reagent β-nitroso-α-naphthol permits the quantitative precipitation of cobalt in concentrations below 0.12 µg/ml followed by extraction with chloroform. Since normally the precipitation is complete only after 24 hours, this waiting period was shortened to 30 minutes by shaking intensively prior to the addition of the chloroform. It has been shown that the cobalt compound is quantitatively

precipitated in the p_H range 2 to 9, and that after a single extraction and appropriate purification of the chloroform phase with sodium hydroxide and hydrochloric acid, the cobalt can be measured directly by photometry.

Résumé

En complément à des travaux antérieurs il est indiqué que le β-nitroso-α-naphtol permet de précipiter quantitativement le cobalt à des concentrations inférieures à 0,12 μg/ml et de l'extraire par agitation en présence de chloroforme. La précipitation n'est normalement terminée qu'au bout de 24 heures mais ce temps peut être ramené à 30 minutes par agitation vigoureuse avant l'addition de chloroforme. L'auteur montre que la combinaison cobaltique précipite quantitativement dans un domaine de p_H de 2 à 9 et qu'elle peut être dosée directement par photométrie après une unique extraction par agitation avec le chloroforme et lavage correspondant de la phase chloroformique avec une lessive de soude et de l'acide chlorhydrique.

Literatur

[1] *J. Belluci*, Gazz. chim. ital. **49**, II, 294 (1919).
[2] *C. Brenner*, Helv. Chim. Acta **3**, 90 (1920).
[3] *W. Jung, C. E. Gardini* und *M. Fuksman*, Anales asoc. quim. Argentina **31**, 122 (1943).
[4] *J. H. Yoe* und *C. J. Barton*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 405 (1940).
[5] *C. E. Gardini, W. Jung* und *M. Fuksman*, Anales asoc. quim. Argentina **31**, 191 (1943).
[6] *H. Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, Werkstoff-Sonderheft 217 (1940).
[7] *E. Boyland*, Analyst **71**, 230 (1946).
[8] *F. W. Atack*, J. Soc. Chem. Ind. **34**, 641 (1915).
[9] *A. L. Begnet*, Anales asoc. quim. Argentina **34**, 105 (1946).
[10] *H. Baron*, Z. analyt. Chem. **140**, 173 (1953).
[11] *H. Baron*, Landw. Forschung **6**, 13 (1954).
[12] *H. Baron*, Landw. Forschung **7**, 82 (1955).
[13] *A. Claassen* und *A. Daamen*, Analyt. Chim. Acta **12**, 547 (1955).
[14] *M. Pontet*, Chim. analytique **37**, 372 (1955).
[15] *F. Jungblut*, Chim. analytique **38**, 49 (1956).
[16] *H. Schüller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 107.

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie, Tungsram, Budapest

Flammenanalyse

Ein Fortschrittsbericht

Von

A. J. Hegedüs

(Eingegangen am 3. April 1959)

Die stürmische Entwicklung der Flammenanalyse hatte außer dem Erscheinen von Übersichtsreferaten[101,232,252,262,275] die Veröffentlichung von Monographien[48,110,111,139,185] und ab 1957 die Herausgabe der Zeitschrift „Combustion and Flame" zur Folge. Ausführliche Literatursammlungen wurden ebenfalls veröffentlicht[48,110,111,139,186,232]. Sie sind zwar im einzelnen nicht vollständig, ergänzen sich aber gegenseitig sehr gut und sollten daher künftig gemeinsam berücksichtigt werden. Die Literaturzusammenstellung von *Pungor* und *Hegedüs*[232] enthält z. B. fast 100 Literaturstellen, die in den anderen fünf Sammlungen nicht vorkommen und umgekehrt. Zur Vermeidung von Wiederholungen werden im folgenden nur jene Arbeiten zitiert, die in den genannten sechs Publikationen nicht berücksichtigt sind oder seither publiziert wurden. Bücher, die die Spektralanalyse bzw. andere Zweige der analytischen Chemie behandeln[173] und der Flammenanalyse nur ein Unterkapitel widmen, blieben unberücksichtigt.

Allgemeines

Das Erscheinen der Monographien hat die Zahl der zusammenfassenden Berichte eingeschränkt. Bei diesen handelt es sich meistens um Bekanntmachungen für einzelne Länder[101,232], um Empfehlungen für Spezialgebiete wie die keramische Industrie[17,262], für medizinische Laboratorien[275] usw., ja kürzlich sogar um die Empfehlung von Laboratoriumsübungen für den Hochschulunterricht[306].

Über die Geschichte der Flammenanalyse informiert am besten *Kaysers* Handbuch[162]. Als Kuriositäten können noch hinzugefügt werden, daß *L. Thurneisser* bereits 1572 darüber schrieb[299], daß einige Metalle auf Grund ihrer Flammenfärbung voneinander unterschieden werden können (diesen Gedanken übernahm er möglicherweise aus dem im Jahre 1556 erschienenen Werk „De re metallica" von *G. Agricola*); daß *Janssen*[157] in der Arbeit von *Champion-Pellet-Grenier*[59] die Geburt der quantitativen Spektralanalyse und damit der Flammenanalyse erblickte und sie schon damals mit Begeisterung begrüßte; daß schließlich *Timpanaro*[287] die flammenanalytische Bestimmung des Li und B in Mineralwässern nach dem *Cannizzaro-Mauro*schen Prinzip (1880) durchführte.

Die flammenanalytischen Methoden werden immer wieder mit anderen analytischen Verfahren verglichen[163,168,196,230,268] und stets als befriedigend genau angesehen. Ihre ausgezeichnete Anwendbarkeit besonders zur Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle kann heute nicht mehr bestritten werden, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß sie in einigen Ländern zu Standardmethoden erhoben wurden[11].

Flamme und Flammenspektren

Die theoretische Seite der Flammenanalyse, vor allem die Berücksichtigung der Arbeiten von *Gaydon*[110,111,207] und *Sugden*[95,45,156,169,203,205,265,283], sowie das Nötigste über Molekülbanden und Atomlinien[185] werden in einigen Monographien[48,139] stark vermißt. Besonders in deutscher Sprache steht in dieser Hinsicht sehr wenig zur Verfügung.

Viele Arbeiten betreffen die Eigenschaften der Flamme und die Vorgänge darin nach allgemeinen Gesichtspunkten[21,41,176,253] und auch im besonderen, so das Zurückschlagen von Wasserstoff-Sauerstoffflammen[32], die photographische Untersuchung verschiedener Flammen[61,123], die Flammenstabilität bei verschiedenen Brennertypen[172], das Verhalten der Flammen gegenüber hohen Drucken[78] usw. Wichtig sind und neue Möglichkeiten bieten die Versuche mit $H_2 + Cl_2$-[20,127], $H_2 + F_2$-[60,251], $H_2 + O_3$-[109,281], $N_3D + H$-[207], $ClO_3F + H_2$-[251], $(CN)_2 + O_3$-[281] und HCN + $+ F_2 + O_2$-Flammen[277], wobei das Erreichen höherer Temperaturen, das schon vor vielen Jahren angestrebt wurde[129], bei weitem nicht das einzige Ziel der Untersuchungen war. Die eindrucksvolle Veränderung des Bandensystems in $CLO_3F + H_2$- und $H_2 + F_2$-Flammen[251] bietet unter anderem eine Bestätigung der Befunde von *Pungor* und *Hegedüs* (Zitat Nr. 828 in [48]), wonach durch Hinzugabe von viel HCl die Bandensysteme zwar weniger prägnat aber aus gleichen Gründen verändert werden können. Das alte Problem der Messung von Flammentemperaturen wurde mit modernen Mitteln auch kürzlich öfters bearbeitet[20,42,98–100,181,215,282,298].

Grundlegende Bedeutung muß den Arbeiten zugeschrieben werden, die sich mit der Klärung der Ionisationsvorgänge und der Reaktionsmechanismen in der Flamme befassen[45,156,167,203–205,210–212,261,264,265,283,289,298]; ebenso auch den Untersuchungen, die die Rolle der thermischen Dissoziation zum Gegenstand haben[20,194,195,224,225,234,298]. Man versuchte schon früh, diese Vorgänge zu deuten[23,142,214], aber erst jetzt gelang es, die Emissionsträger zu identifizieren[67,169] und Reaktionsmechanismen für die Vorgänge in einigen Flammen anzugeben[205]. Mit diesen Untersuchungen in enger Beziehung stehen einige Abhandlungen, die den Mechanismus der Al-Störung[7], der PO_4^{3-}-Störung[8], der SO_4^{2-}-Störung[131,234] und gemeinsamen Al-, SiO_2- bzw. PO_4^{3-}-Störung[257] behandeln. Sehr aufschlußreich sind in dieser Hinsicht auch die massenspektrographischen Untersuchungen an Dämpfen, die sich über verschiedenen Alkaliverbindungen bei Temperaturen unterhalb 1000° C entwickeln[224,225,270]. Die durch Ionisationserscheinungen hervorgerufene elektrische Leitfähigkeitsänderung der Flammen wird heute als sehr empfindliche Indikation in der Gaschromatographie verwendet[126,188].

Über Flammenspektren[95], ihre genaue Ausmessung[10], ihre Form[266] und über die Untersuchung von Emissionsspektren der Alkali-[153,206,285,298,309] und anderer Metalle[127] liegen ebenfalls mehrere Berichte vor. *Nenquin*, *Thomas* und *Tiggelen*[199] schreiben über die reaktionskinetische Deutung der Spektren. In neuerer Zeit werden in der Flammenanalyse nicht nur die Emissions-, sondern auch die Absorptionsspektren angewendet[9,246,270,301], die sich besonders zur Bestimmung des emissionsflammenanalytisch schwerer erfaßbaren Mg eignen[9]. Auf die Rolle der Selbstabsorption weisen *Huldt* und *Knall*[145], bzw. *Penner*[210–212] hin. Die Lumineszenzerscheinungen in Flammen[192] sowie die bekannte Flammenfärbung einiger Sn-Verbindungen[241,284] haben vorläufig nur vom qualitativ-analytischen Gesichtspunkt aus Bedeutung.

Aerosol

Die Proben werden meistens in Nebelform zur Anregung gebracht. Über Versuche, das Untersuchungsmaterial als Staub oder Rauch, bzw. in Dampfform in die Flamme zu bringen, liegen neuere Angaben nicht vor. Eine Arbeit befaßt sich mit den Zusammenhängen zwischen Zerstäubung und Emission[23] und eine weitere mit der Koagulation beim Versprühen[76].

Apparatives

Einige bekannte Firmen, wie Baird-Atomic, Barclay, Beckman, Coleman, Kipp & Zonen, Perkin-Elmer, Zeiss/Jena[272] usw., haben in den letzten $1^1/_2$ Jahren an ihren gut bewährten Apparaten zur quantitativen Flammenanalyse nichts Nennenswertes geändert. Andere dagegen wie

EEL[83–93], Electronest[79], Hilger[141] und Lange[35,173,174] haben die Anwendungsgebiete erweitert oder ihre Apparate modernisiert. Wieder andere, wie General Scientific Equipment[115], Optica/Milano[56,202,219], Unicam[291] und Zeiss/Oberkochen[315], haben neue Apparate oder neue flammenphotometrische Zusatzgeräte zu ihren bewährten Spektralphotometern auf den Markt gebracht. In der Sowjetunion wurden zwei neue Spektralphotometer konstruiert[6,274], die sicherlich auch bald mit solchen Zusatzgeräten ausgestattet werden. In Ungarn wurde ein Glasprismenflammenphotometer[233], in England ein Flammenphotometer zur Reinheitsprüfung von Kokereigasen[273] angemeldet. Außerdem finden sich mehrere Abhandlungen, die über nicht im Handel befindliche Einrichtungen[12,108,124,217,278], über ein Mikroflammenphotometer[37], ein Absorptionsspektrophotometer[246] und über einen Apparat zur Messung der Flammenionisation[75] berichten.

Trotz der vielen alten[80,81,120,191,227,242,243,258] und neuen[213,280,307] Zerstäuber- und Brennerkonstruktionen, der Änderungen zur vertikalen Verstellung[187] und zum Versprühen kleiner Flüssigkeitsmengen[94] am Beckman-Brenner, kann heute noch nicht entschieden werden, ob sich schließlich die Vorkammerzerstäuber oder die Direktzerstäuber durchsetzen werden. Die anscheinend mit weniger Fehlermöglichkeiten behafteten, einfacheren und daher öfter verwendeten Direktzerstäuber eignen sich geradeso wie die anderen für jeden Apparat, doch wird bei ihnen die zu kurze Verweilzeit der Nebeltröpfchen in der Flamme und die heterogene Beschaffenheit des Nebels noch immer als lästiger Nachteil empfunden.

Der Wettbewerb zwischen Prismen- und Filterapparaten ist auch noch durchaus nicht zu Ende. Der durch die Elektronenvervielfacher stark geförderte Vorsprung der Prismenapparate wurde unlängst durch die Entwicklung der Interferenzfilter[33,121,269] und besonders durch das Erscheinen der weite Möglichkeiten bietenden Interferenzfilterspektroskope in einfacher und doppelter Ausführung[314] beträchtlich vermindert.

Flammenanalytische Eigenschaften der Elemente

Die flammenanalytischen Eigenschaften der verschiedensten Elemente, wie Li[16,220], Na[16,68,70,71,140,173,217,223,285,300,302], K[16,71,173,223,217,285,300], Rb[189,285], Cs[189,285], Cu[30,31,237], Ag[236], Mg[9,143,180,235,292], Ca[82,173,208,217,292,302], Sr[147,165], B[238,292], Al[292], La[190], In[118] und Fe[292], der Einfluß von Kationen, Anionen und anderen Stoffen auf deren Emission wurde wiederholt eingehend untersucht. Eine Zusammenfassung auf Grund eigener Untersuchungen findet man darüber bei *Pungor*[231], während die Arbeiten über die allgemeinen quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten und Störungen in Tabelle 1 angegeben sind. Der Einfluß des Al auf die Ca-Emission[7], die Deutung der PO_4^{3-}-

Störung[8], die Anwendung von Absorptionsspektren in der Flammenanalyse[9,246,270,301], die Wirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Cu-Emission[30,31], die indirekte Bestimmung von Al[58], SO_4^{2-}[52,53] und des ^{10}B-Isotopes[77], die chemische[34,117,133,271], physikalisch-chemische[114,134,159], optische[245] und mathematische[49,50,103–105,209] Beseitigung bzw. Verminderung der Störungen, die Prüfung der gegenseitigen Beeinflussung der Elemente mit der Zweizerstäubertechnik[221] und die Anwendung von Leuchtgas in der Flammenanalyse[175] waren ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen. Es muß auch erwähnt werden, daß *Romlehner* über Erfahrungen mit dem Schuhknecht-Waibel-Flammenphotometer[244] berichtet, daß *Bunge* und *Neuber* zur Auswertung bei Serienuntersuchungen statt Eichkurven Tabellen empfehlen[47], und daß *Schelinski* für ähnliche Zwecke Nomogramme benutzt[250]. Über die Zubereitung von Standardlösungen für die Na- und K-Bestimmung findet man auch Angaben[88]. Verlockend erscheint für Automationszwecke die papierelektrophoretische Trennung der Alkali- und Erdalkalimetalle[122] und ihre darauffolgende flammenanalytische Bestimmung.

Tabelle 1

Bestimmung von	In Gegenwart von	Literaturzitat
Li, Na, K, Ca	nebeneinander	18
Na	K	133
Na	Ca	34
Na, K	nebeneinander	134
Na, K	viel Ca	1
Na, K, Mg, Ca	nebeneinander	27
Na, K, Ca	nebeneinander	209
Alkalimetallen	nebeneinander	148,159,245
Mg	verschiedenen Ionen	143,180
Ca	viel Na	254
Ca	Al	7
Ca	Al, Fe, PO_4^{3-}	117,271
Ca	PO_4^{3-}	8
Ca	SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, Mg	311
Ca, Sr, Ba	nebeneinander	256
Ca, Sr, Ba	Cu, Fe, Ni	3
Erdalkalimetallen	nebeneinander	149,150
Sr	Mg, Ca, Ba, Y	165
Ba	SO_4^{2-}	239

Anwendung quantitativer flammenanalytischer Methoden

Die zahlreichen Arbeiten, die nicht nur über Analysengänge, sondern meist auch über allgemeine flammenanalytische Eigenschaften des betreffenden Elementes Auskunft geben, sind kurz in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Bestimmung von	In	Literaturzitat
Li	Erzen	84,200
	Graphit	19
	Salzmutterlaugen	107
	Silikaten	66
	Ton, Lehm	138
	Wasser	112
Na	Al + Cu-Legierungen	144
	Al_2O_3, Al_2O_3-Hydraten	40,131
	biologischen Flüssigkeiten	28,29,57,69,89,108,154,193,229, 267,268,310
	biologischem Material	293
	Borax	73
	Böden	25,51,74,87,312
	Brennstoffaschen	24,92,155,240,255
	Ca und Ca-Verbindungen	1
	Glas	85,93,131,136,290,305
	Graphit	19
	keramischen Stoffen	14,118
	Milch, Käse	130
	Pflanzen	38,201
	Pb und Pb-Verbindungen	102
	Rotschlamm	40
	Silikaten, Gesteinen	62,63,65,66,247,248,300,307
	Teig, Reis	152
	Ton, Lehm	13,118
	W und W-Verbindungen	131,132
	Wasser	183,295,313
	Zement	11,22,90
K	biologischen Flüssigkeiten	28,29,57,89,108,154,193,229,267, 310
	biologischem Material	293
	Böden	51,74,87,312
	Brennstoffaschen	24,155,240,255
	Ca und Ca-Verbindungen	1
	chemischen Reagenzien	168
	Düngemitteln	114,182
	Glas	85,131,290,305
	Graphit	19
	keramischen Stoffen	14,118
	Milch, Käse	130
	Na und Na-Verbindungen	96,198
	Pflanzen	38,54,201
	Silikaten, Gesteinen, Mineralien	62,63,65,66,124,125,247,248,300, 307
	Ton, Lehm	13,118
	W und W-Verbindungen	131,132
	Wasser	112,183,296,313
	Zement	11,22,90

Fortsetzung der Tabelle 2

Bestimmung von	In	Literaturzitat
Rb	Glimmer, Feldspat, Beryll	15
Cs	Bi und Bi-Verbindungen	304
	Bi + U-Legierungen	304
	Glimmer, Feldspat, Beryll	15
Alkalimetallen	Glas	128,308
	Milch	160
	Silikaten	62
Cu	Pflanzen	26,64
Ag	Cu und Cu-Verbindungen	106
Mg	Al-Legierungen	146
	biologischem Material	28,249,293
	Böden	74,143,166,249,260,312
	Hochofenschlacken	2,200
	Most	113
	Pflanzen	38,64,166,249
	Silikaten	36,180
	Wein	113
	Whisky	228
Ca	biologischen Flüssigkeiten	28,55,57,86,154,177,226,267
	biologischem Material	293
	Böden	5,51,74,87,260,312
	Cu und Cu-Verbindungen	3
	Fe und Fe-Verbindungen	3
	Glas	93
	Graphit	19
	Hochofenschlacken	2,200
	keramischen Stoffen	14
	Medikamenten	72
	Milch, Käse	130
	Ni und Ni-Verbindungen	3
	Oxydkathoden	4,131
	Pflanzen	5,38,116,117,164,201
	Schlacken	151
	Silikaten, Gesteinen, Mineralien	36,170,171,279
	Ton, Lehm	13
	U und U-Verbindungen	276
	W und W-Verbindungen	131,132
	Wolframit	184
	Wasser	297
	Zellulose	216
Sr	Cu und Cu-Verbindungen	3
	Erzen	222
	Fe und Fe-Verbindungen	3
	Ni und Ni-Verbindungen	3
	Oxydkathoden	4,131
	Pflanzen	165
	Silikaten, Gesteinen, Mineralien	288
Ba	$BaSO_4$-haltigen Materialien	239

Fortsetzung der Tabelle 2

Bestimmung von	In	Literaturzitat
Ba	Cu und Cu-Verbindungen	3
	Fe und Fe-Verbindungen	3
	Ni und Ni-Verbindungen	3
	Oxydkathoden	4,131
Erdalkalimetallen	Glas	128,308
Zn	Pflanzen	64
B	B + Fe-Legierungen	77
	B + Zr-Legierungen	77
	Borax	73
	Düngemitteln	39
	organischen Verbindungen	44
	Polierbädern	97
Al	Böden	218
	Glas	135
	Zn-Legierungen	161
SO_4^{2-}	biologischen Flüssigkeiten	259
	Wasser	259
Cr	Cr-Legierungen und Mineralien	43
	Ferrit	303
Mn	Ferrit	303
	Hochofenschlacken	200
	Pflanzen	26
Fe	Ferrit	303
	Pflanzen	26,64
Ni	Polierbädern	97
Reinheit	Kokereigasen	273

Literatur

Analyt. Abstr., Analyt. Chemistry, Analyst, Chem. Zbl., Glastechn. Ber., Mikrochim. Acta [Wien], Spectrochim. Acta, Z. analyt. Chem. berücksichtigt bis Ende 1958.

[1] *H. Aasness*, Norsk farm. Selsk. **19**, 53 (1957).

[2] *K. Abresch* und *W. Dobner*, Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 25 (1958).

[3] *J. Ádám* und *K. Ettre*, Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 206 (1957); Z. analyt. Chem. **155**, 105 (1957).

[4] *J. Ádám*, *K. Ettre*, *Gy. Gergely* und *F. P. Váradi*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 223 (1956); Z. physik. Chem. **207**, 70 (1957).

[5] *F. Adams* und *R. D. Rouse*, Soil Sci. **83**, 305 (1957).

[6] *J. P. Alimarin*, Erfolge Chem. UdSSR **26**, 1343 (1957).

[7] *C. T. J. Alkemade* und *M. E. J. Jeuken*, Z. analyt. Chem. **158**, 401 (1957).

[8] *C. T. J. Alkemade* und *M. H. Voorhuis*, Z. analyt. Chem. **163**, 91 (1958).

[9] *J. E. Allan*, Analyst **83**, 466 (1958).

[10] *H. C. Allen*, *L. R. Blaine* und *E. K. Plyer*, Spectrochim. Acta **9**, 126 (1957).

[11] American Society for Testing Materials, Standards, Part III, 157 (1952).

[12] *J. E. Amoore*, *D. S. Parsons* und *W. C. Werkheiser*, Biochemic. J. **69**, 236 (1958).

[13] —, Brit. Clayworker **64**, 160 (1955).
[14] —, Trans. Brit. Ceram. Soc. **54**, Nr. 6 (1955).
[15] *J. M. Axelrod* und *I. Adler*, Analyt. Chemistry **29**, 1280 (1957).
[16] *W. D. Bancroft* und *H. B. Weiser*, J. Physic. Chem. **19**, 310 (1915).
[17] *S. K. Banerjee*, Indian Ceram. **3**, 165 (1956).
[18] *H. Barańska*, Chem. Anal. (Warszawa) **2**, 138 (1957).
[19] *H. Barańska*, Chem. Anal. (Warszawa) **2**, 229 (1957).
[20] *C. Barthel*, Génie chim. **77**, 34 (1957).
[21] *C. E. H. Bawn* und *C. F. H. Tipper*, Annu. Rev. Physic. Chem. **7**, 231 (1956).
[22] *F. Becker*, Zement-Kalk-Gips **4**, 93 (1951).
[23] *E. Beckmann* und *H. Linder*, Z. physik. Chem., Abt. A **82**, 641 (1913).
[24] *R. Belcher*, *A. J. Nutten* und *H. Thomas*, Analyt. Chim. Acta **11**, 120 (1954).
[25] *J. Benjaminsen* und *J. Jensen*, Tidsskr. Planteavl **60**, 43 (1956).
[26] *A. D. Berneking* und *W. G. Schrenk*, J. Agric. Food Chem. **5**, 742 (1957).
[27] *E. Bianchi*, Boll. soc. ital. biol. sperim. **32**, 1126 (1956).
[28] *E. Bianchi*, Boll. soc. ital. biol. sperim. **32**, 1129 (1956).
[29] *A. S. Blum*, Nucleonics **14**, 64 (1956).
[30] *H. Bode* und *H. Fabian*, Z. analyt. Chem. **162**, 328 (1958).
[31] *H. Bode* und *H. Fabian*, Z. analyt. Chem. **163**, 187 (1958).
[32] *L. E. Bollinger* und *R. Edse*, Ind. Eng. Chem. **48**, 802 (1956).
[33] *R. D. Bond* und *H. C. T. Stace*, Analyst **83**, 679 (1958).
[34] *R. D. Bond* und *J. T. Hutton*, Analyst **83**, 684 (1958).
[35] *G. Borkowetz*, Prakt. Chem. **4**, 136 (1953).
[36] *H. Bosch*, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **80**, 7 (1957).
[37] *P. A. Bott*, Amer. Feder. Proc., Exp. Biol. **16**, 156 (1957).
[38] *E. Bovay*, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 540 (1955).
[39] *E. Bovay* und *A. Cossy*, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 59 (1957).
[40] *L. Braicovich* und *M. F. Landi*, Metallurgia ital. **49**, 465 (1957); Proc. Coll. Spectr. Internat. VI, Amsterdam, Spectrochim. Acta **1957**, 51.
[41] *H. P. Broida* und *H. J. Morowitz*, Sci. Monthly **80**, 3 (1955).
[42] *H. P. Broida* und *K. E. Shuler*, J. Chem. Physics **27**, 933 (1957).
[43] *H. A. Bryan* und *J. A. Dean*, Analyt. Chemistry **29**, 1289 (1957).
[44] *B. E. Buell*, Analyt. Chemistry **30**, 1514 (1958).
[45] *E. M. Bulewicz* und *T. M. Sugden*, Proc. Coll. Spectr. Internat. VI, Amsterdam, Spectrochim. Acta **1957**, 20.
[46] *F. P. Bundy* und *H. M. Strong*, J. Appl. Physics **25**, 1531 (1954).
[47] *W. Bunge* und *R. Neuber*, Chem. Techn. **8**, 733 (1956).
[48] *F. Burriel-Martí* und *J. Ramírez-Muñoz*, Flame Photometry. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier. 1957.
[49] *F. Burriel-Martí* und *J. Ramírez-Muñoz*, Inform. Quim. analit. **11**, 169 (1957).
[50] *F. Burriel-Martí*, *J. Ramírez-Muñoz* und *M. C. Asuncíon-Omarrementería*, Analyt. Chim. Acta **17**, 545 (1957).
[51] *F. Burriel-Martí*, *J. Ramírez-Muñoz* und *A. Benito-Potous*, An. real. soc. espan. fisica quim., Ser. B **53**, 521 (1957).
[52] *F. Burriel-Martí*, *J. Ramírez-Muñoz* und *M. L. Rexach-M. de Lizarduy*, Analyt. Chim. Acta **17**, 559 (1957).
[53] *F. Burriel-Martí*, *J. Ramírez-Muñoz* und *M. L. Rexach-M. de Lizarduy*, Rev. cienc. apl. **12** (60), 16 (1958).

[54] *A. Bussmann*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **77**, 212 (1957).
[55] *E. C. Butterworth*, J. Clin. Path. **10**, 379 (1957).
[56] *H. Bückert*, Chem. Rdsch. (Solothurn) **9**, Nr. 18 (1956).
[57] *D. Cardús* und *J. G. Llauradó*, Med. clin. (Barcelona) **24** (13), 193 (1955).
[58] *J. Cencelj*, Proc. Coll. Spectr. Internat. VI, Amsterdam, Spectrochim. Acta **1957**, 62.
[59] *P. Champion*, *H. Pellet* und *M. Grenier*, C. r. acad. sci., Paris **76**, 707 (1873).
[60] *H. E. Collier*, Diss., Lehigh Univ., U. S. A., Bethlehem, Pa. 1955.
[61] *J. Combourien*, J. chim. physique **53**, 963 (1956).
[62] *P. Coraduci*, Ceramica (Milano) N. S. **10**, 37 (1955).
[63] *R. B. Corey* und *M. L. Jackson*, Analyt. Chemistry **25**, 624 (1953).
[64] *D. J. David*, Analyst **83**, 655 (1958).
[65] *C. E. S. Davis*, Soc. Chem. Ind. Victoria (Proc.) **51**, 1032 (1952).
[66] *J. Debras* und *L. A. Voinovitch*, Bull. soc. franc. céram. **38**, 77 (1958).
[67] *J. Deckers* und *A. van Tiggelen*, Nature (London) **181**, 1460 (1958).
[68] *J. Dobrowolski* und *N. Wyszyński*, Chem. Anal. (Warszawa) **2**, 11 (1957).
[69] *J. Dobrowolski* und *N. Wyszyński*, Rocznik Pomorskiej Akad. Med. Warszawa **3**, 403 (1957).
[70] *J. Dorche* und *M. Rollet*, Lyon Pharmaceutique **4**, 259 (1953).
[71] *J. Dorche* und *M. Rollet*, Lyon Pharmaceutique **4**, 291 (1953).
[72] *J. Dorche*, *C. Costet* und *J. Lux*, Ann. pharmac. franç. **14**, 669 (1956).
[73] *J. Dorche*, *C. Costet* und *J. Lux*, Bull. trav. soc. pharmac. Lyon **1**, 93 (1958).
[74] *K. P. Dubrovin*, Diss., Univ. Wisconsin, Madison, U. S. A. 1956.
[75] *D. P. Duclos* und *W. M. Grounds*, Rev. Sci. Instruments **27**, 111 (1956).
[76] *V. F. Dunski*, Ž. techn. Fiz. **26**, 1262 (1956).
[77] *D. Dutina*, Analyt. Chemistry **30**, 2006 (1958).
[78] *R. Edse* und *W. A. Strauß*, J. Chem. Physics **25**, 1241 (1956).
[79] Electronest, Ottenhausen-Saarbrücken, Schuhknecht Flammenphotometer Modell STA 58 und MED 58, Anleitung, 1958.
[80] *H. Emde*, Apothek.-Ztg. **43**, 1264 (1928).
[81] *H. Emde*, Pharmaceut. Acta Helv. **3**, 128 (1929).
[82] *L. Erdey* und *Gy. Svehla*, Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 180 (1957); Z. analyt. Chem. **154**, 406 (1957).
[83] Evans Electroselenium Ltd., Harlow, Essex, Publ. No. F 117 und F 132.
[84] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 1.
[85] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 2.
[86] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 3.
[87] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 4.
[88] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 5.
[89] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 6.
[90] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 7 und D 7/1.
[91] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 8.
[92] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 12.
[93] Evans Electroselenium Ltd., Reference: D 15.
[94] *D. Exley* und *D. Sproat*, J. Sci. Instruments **35**, 202 (1958).
[95] *A. R. Fairbairn* und *A. G. Gaydon*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **239**, 464 (1957).
[96] *A. M. Fišer* und *A. I. Finkelštein*, Zavodskaja Laborat. **23**, 788 (1957).
[97] *D. E. Fornwalt*, Analyt. Chim. Acta **17**, 597 (1957).
[98] *R. Friedman*, J. Chem. Physics **24**, 1268 (1956).

[99] *R. Friedman* und *E. Burke*, J. Chem. Physics **22**, 824 (1954).
[100] *R. Friedman* und *J. A. Cyphers*, J. Chem. Physics. **23**, 1875 (1955).
[101] *S. Fukushima*, J. Japan Chem. **11**, 669 (1957).
[102] *S. Fukushima*, *S. Iwata*, *S. Kume* und *M. Shigemoto*, Japan Analyst **5**, 704 (1956).
[103] *S. Fukushima*, *M. Shigemoto*, *I. Kato* und *K. Otozai*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 35.
[104] *S. Fukushima*, *K. Takahashi*, *S. Terasaka* und *K. Otozai*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 183.
[105] *S. Fukushima*, *K. Yukawa*, *M. Shigemoto* und *K. Otozai*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 553.
[106] *N. McN. Gallovay*, Analyst **83**, 373 (1958).
[107] *H. Gamsjäger*, *H. Ornig* und *E. Schwarz-Bergkampf*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 607.
[108] *J. Garciá-Llauradó*, Med. clin. (Barcelona) **21** (11), 250 (1953).
[109] *D. Garvin* und *J. D. McKinley*, J. Chem. Physics **24**, 1256 (1956).
[110] *A. G. Gaydon*, The Spectroscopy of Flames. London: Chapman & Hall. 1957.
[111] *A. G. Gaydon* und *H. G. Wolfhard*, Flames, Their Structure, Radiation and Temperature. London: Chapman & Hall. 1953.
[112] *V. Gazzi*, Chim. e ind. **36**, 249 (1954).
[113] *W. Gärtel*, Weinberg u. Keller **4**, 534 (1957).
[114] *C. W. Gehrke* und *E. L. Wood*, Missouri Univ. Agric. Exp. Sta. Res. Bull., No. 635, 1957.
[115] General Scientific Equipment Co., Hamderi 14, Conn., U. S. A., Patwin F-C Flammenphotometer, Prospekt 1958.
[116] *G. Gettkandt*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 135 (1956).
[117] *G. Gettkandt*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **78**, 187 (1957).
[118] *K. Giesen* und *P. Kampa*, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **77**, 383 (1953); Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums, Nordrhein-Westfalen, Nr. 59, 1954.
[119] *P. T. Gilbert*, Spectrochim. Acta **12**, 397 (1958).
[120] *R. Goldschmidt*, Bull. soc. chim. Belgique **22**, 255 (1908).
[121] *K. M. Greenland*, Endeavour **11**, 143 (1952).
[122] *D. Gross*, Nature (London) **180**, 596 (1957).
[123] *J. Grumer*, *J. M. Singer*, *J. K. Richmond* und *J. R. Oxendine*, Ind. Eng. Chem. **49**, 305 (1957).
[124] *I. G. Gurvitsch* und *J. I. Chanajev*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser. **21** (6), 101 (1956).
[125] *I. G. Gurvitsch* und *J. I. Chanajev*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser. **22** (4), 104 (1957).
[126] *J. Harley*, *W. Nel* und *V. Pretorius*, Nature (London) **181**, 177 (1958).
[127] *A. Harnack*, Z. wiss. Phot. **10**, 281 (1912).
[128] *F. Hartley*, Proc. Internat. Comm. Glass **2**, 45 (1955).
[129] *E. Hauser* und *E. Rie*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **129**, 539 (1920).
[130] *A. J. V. D. Have* und *H. Mulder*, Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **11**, 128 (1957).
[131] *A. J. Hegedüs*, Diss., Ung. Akad. Wiss. Abt. Chem. Wiss., Budapest 1958.
[132] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Ber. Forschungsinst. Nachrichtentechn. Ind. Nr. 30, Budapest 1953.
[133] *F. Hegemann* und *B. Pfab*, Glastechn. Ber. **28**, 242 (1955).

[134] *F. Hegemann* und *B. Pfab*, Glastechn. Ber. **28**, 437 (1955).
[135] *F. Hegemann*, *W. Hert* und *W. Schmidt*, Glastechn. Ber. **31**, 81 (1958).
[136] *F. Hegemann* und *L. Süss*, Glastechn. Ber. **31**, 185 (1958).
[137] *G. A. Hemsalech*, Phil. Mag. **34**, 243 (1917).
[138] *E. H. Henderson*, *M. J. Owers* und *M. S. W. Webb*, A. E. R. E. Report C/R 2137, 1957.
[139] *R. Herrmann*, Flammenphotometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.
[140] *R. Herrmann*, Z. ges. exp. Med. **129**, 55 (1957).
[141] Hilger & Watts Ltd., London, Uvispek Spektrophotometer mit Flammenzusatz. Prospekt CH 318/12. 1957.
[142] *F. Hiller*, Z. physik. Chem., Abt. A **81**, 591 (1913).
[143] *G. C. Horn*, Diss., Univ. Florida, Gainesville, U. S. A. 1956.
[144] *H. F. Hourigan* und *J. W. Robinson*, Analyt. Chim. Acta **16**, 161 (1957).
[145] *L. Huldt* und *E. Knall*, Naturwiss. **41**, 421 (1954).
[146] *S. Ikeda*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **76**, 1122 (1955); Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **8**, 9 (1956), III.
[147] *S. Ikeda*, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **8**, 463 (1956), VII.
[148] *S. Ikeda*, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 1 (1957), VIII.
[149] *S. Ikeda*, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 9 (1957), IX.
[150] *S. Ikeda*, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 16 (1957), X.
[151] *T. Ikegami* und *T. Matsuo*, J. Japan Inst. Metals B **14** (8), 51 (1950).
[152] *R. Intonti*, *R. Monacelli* und *A. Lais*, Rend. inst. super. sanità **20**, 100 (1957).
[153] *K. Ivanov*, J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 125 (1913).
[154] *W. P. U. Jackson* und *L. Irwin*, J. Clin. Path. **10**, 383 (1957).
[155] *P. J. Jackson* und *A. C. Smith*, J. Appl. Chem. **6**, 547 (1956).
[156] *C. G. James* und *T. M. Sugden*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **248**, 238 (1958).
[157] *J. Janssen*, C. r. acad. sci., Paris **76**, 711 (1873).
[158] *K. Jaroszewicz*, Chem. Anal. (Warszawa) **2**, 97 (1957).
[159] *D. Jentzsch* und *I. Frotscher*, Z. analyt. Chem. **144**, 1 (1955).
[160] *F. Jurčik* und *F. Šebela*, Průmysl Potravin **8**, 153 (1957).
[161] *J. Kashima* und *M. Mutaguchi*, Japan Analyst **4**, 420 (1955).
[162] *H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie, Band I—VIII. Leipzig: Hirzel. 1900 bis 1932.
[163] *A. L. Kenworthy*, *E. J. Miller* und *W. T. Mathis*, Proc. Amer. Soc. Horticult. Sci. **67**, 16 (1956).
[164] *H. Kick*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **78**, 185 (1957).
[165] *H. Kick*, Z. analyt. Chem. **163**, 252 (1958).
[166] *H. Kick* und *R. Bucher*, Landwirtsch. Forsch. **10**, 96 (1957).
[167] *T. Kinbara* und *H. Ikegami*, Sci. Pap. Coll. Gen. Educat., Univ. Tokyo **6**, 129 (1956).
[168] *W. K. Kingsley*, *G. E. Wolf* und *W. E. Wolfram*, Analyt. Chemistry **29**, 939 (1957).
[169] *P. F. Knewstubb* und *T. M. Sugden*, Nature (London) **181**, 474, 1261 (1958).
[170] *K. Konopicky* und *P. Kampa*, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **79**, 61 (1955); Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums, Nordrhein-Westfalen, Nr. 149, 1955.
[171] *H. Kramer*, Analyt. Chim. Acta **17**, 521 (1957).
[172] *P. F. Kurz*, Ind. Eng. Chem. **45**, 2072 (1953).

[173] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse. Weinheim/Bergstr.: Chemie G. m. b. H. 1956.

[174] B. Lange, Berlin, Flammenphotometer Modell 5/56, Broschüre 27/56, 1958.

[175] *J. Lange*, Silikattechnik **7**, 54 (1956).

[176] *J. W. Linnett*, Sci. Progr. **42**, 419 (1954).

[177] *I. MacIntyre*, Biochemic. J. **67**, 164 (1957).

[178] *J. J. Manley*, Phil. Mag. **45**, 336 (1923).

[179] *J. J. Manley*, Phil. Mag. **47**, 859 (1924).

[180] *L. Manna, D. H. Strunk* und *S. L. Adams*, Analyt. Chemistry **29**, 1885 (1957).

[181] *G. V. Marr*, Can. J. Physics **35**, 1256, 1275 (1957).

[182] *P. H. Martens*, Chim. analytique **39**, 361 (1957).

[183] *Y. Mashiko*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1272 (1956), IV.

[184] *J. E. Mathers, G. V. Potter* und *N. W. Shearer*, Analyt. Chemistry **30**, 1412 (1958).

[185] *R. Mavrodineanu* und *H. Boiteux*, L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Paris: Masson & Cie. 1954.

[186] *R. Mavrodineanu*, Appl. Spectroscopy **10**, 51, 137 (1956).

[187] *I. May, H. Kramer* und *E. L. Curtis*, Analyt. Chemistry **29**, 1388 (1957).

[188] *I. G. McWilliam* und *R. A. Dewar*, Nature (London) **181**, 760 (1958).

[189] *J. Medek* und *F. Valeška*, Proc. Coll. Spectr. Internat. VI, Amsterdam, Spectrochim. Acta **1957**, 67.

[190] *O. Menis, T. C. Rains* und *J. A. Dean*, Analyt. Chim. Acta **19**, 179 (1958).

[191] *J. Milbauer*, Chem.-Ztg. **55**, 323 (1931).

[192] *L. T. Minchin*, Trans. Faraday Soc. **36**, 505 (1940).

[193] *S. Miyamoto, K. Anan, Y. Matsumura, R. Ōsaki* und *A. Sugai*, J. Japan Biochem. Soc. **27**, 632, 758 (1956); Bull. Tokyo Med. Dent. Univ. **4**, 155, 165 (1957).

[194] *R. Mnikowski, H. G. Müller* und *M. Weber-Schäfer*, Z. Physik **94**, 145 (1935).

[195] *R. Mnikowski* und *M. Weber-Schäfer*, Z. Physik **94**, 172 (1935).

[196] *M. S. Mounib* und *J. V. Evans*, Analyst **82**, 522 (1957).

[197] *M. Mutaguchi*, Rept. Castings Research Lab. Waseda Univ., No. 71, 1955.

[198] *K. H. Neeb* und *W. Gebauhr*, Z. analyt. Chem. **162**, 167 (1958).

[199] *G. Nenquin, P. Thomas* und *A. van Tiggelen*, Bull. soc. chim. Belgique **65**, 1072 (1956).

[200] *A. Neuberger, E. Schoffmann* und *K. Herkenhoff*, Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 35 (1958).

[201] *J. Oliver* und *J. A. Galbis*, Bol. inst. invest. agron., Madrid **16**, 255 (1956).

[202] Optica, Milano, Spektralphotometer CF 4, mit Zusatz für die Flammenanalyse, Prospekt 1958.

[203] *P. J. Padley* und *T. M. Sugden*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **248**, 248 (1958).

[204] *F. M. Page*, Discuss. Faraday Soc. **19**, 87 (1955).

[205] *F. M. Page* und *T. M. Sugden*, Trans. Faraday Soc. **53**, 1092 (1957).

[206] *T. N. Panay*, C. r. acad. sci., Paris **204**, 251 (1937).

[207] *G. Pannetier, H. Guénebaut* und *A. G. Gaydon*, C. r. acad. sci., Paris **240**, 958 (1955); **245**, 929 (1957); **246**, 88 (1958).

[208] *B. Pataki*, Agrokémia és Talajtan **1**, 461 (1952).
[209] *G. Pavlovschii* und *E. Gruia*, Rev. chim. (Bucureşti) **7**, 657 (1956).
[210] *S. S. Penner*, J. Chem. Physics **20**, 507, 1341 (1952).
[211] *S. S. Penner*, J. Chem. Physics **21**, 31, 686 (1953).
[212] *S. S. Penner* und *E. K. Björnerud*, J. Chem. Physics **23**, 143 (1955).
[213] *I. Perman*, Rep. J. Stefan Inst., Ljubljana **3**, 179 (1956).
[214] *A. Perot*, C. r. acad. sci., Paris **156**, 1679 (1913).
[215] *M. Peyron*, J. physique radium **18**, 72 S, Nov. 1957.
[216] *L. H. Phifer*, Analyt. Chemistry **29**, 1528 (1957).
[217] *G. Pieuchard*, France-Pharmacie **6**, 269 (1953).
[218] *M. Pinta* und *H. Aubert*, C. r. acad. sci., Paris **244**, 873 (1957).
[219] *B. Polli*, Metallurgia ital. **49**, 462 (1957).
[220] *N. S. Poluektov, L. I. Kononenko* und *M. P. Nikonova*, Ž. anal. Chim. **12**, 10 (1957).
[221] *N. S. Poluektov* und *M. P. Nikonova*, Ž. anal. Chim. **13**, 635 (1958).
[222] *N. S. Poluektov, M. P. Nikonova, C. A. Leiderman* und *G. S. Lauer*, Ž. anal. Chim. **12**, 699 (1957).
[223] *N. S. Poluektov, M. P. Nikonova* und *R. A. Vitkun*, Ž. anal. Chim. **13**, 48 (1958).
[224] *R. F. Porter* und *R. C. Schoonmaker*, J. Chem. Physics **28**, 168 (1958).
[225] *R. F. Porter* und *R. C. Schoonmaker*, J. Physic. Chem. **62**, 234, 486 (1958).
[226] *P. P. Poulos* und *R. F. Pitts*, J. Lab. Clin. Med. **49**, 300 (1957).
[227] *J. Precht*, Chem.-Ztg. **34**, 67 (1910).
[228] *M. J. Pro* und *R. A. Nelson*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **40**, 575 (1957).
[229] *B. Prytz*, Bull. St. Francis Sanatorium (Roslyn) **10** (3), 27 (1953).
[230] *M. Puffeles* und *N. E. Nessim*, Analyst **82**, 467 (1957).
[231] *E. Pungor*, Diss., Ung. Akad. Wiss. Abt. Chem. Wiss., Budapest 1956.
[232] *E. Pungor* und *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178, 201 (1954).
[233] *E. Pungor* und *A. J. Hegedüs*, Ung. Pat. Nr. 144553. 1957.
[234] *E. Pungor* und *A. J. Hegedüs*, Vortrag 1. Ung. Emissionsspektralanal. Wandersitzung, Sopron 1958.
[235] *E. Pungor* und *I. Konkoly Thege*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 17 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11**, 23 (1957).
[236] *E. Pungor* und *I. Konkoly Thege*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 225 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **13**, 235 (1958).
[237] *E. Pungor* und *I. Konkoly Thege*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 228 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **13**, 1 (1958).
[238] *E. Pungor* und *I. Konkoly Thege*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 231 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **13**, 39 (1958).
[239] *E. Pungor* und *E. É. Zapp*, Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 188 (1957); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 180.
[240] *W. Radmacher* und *W. Schmitz*, Brennstoff-Chem. **38**, 270 (1957).
[241] *P. Renaud*, C. r. acad. sci., Paris **242**, 1477 (1956); **243**, 179 (1956).
[242] *E. H. Riesenfeld*, Chem.-Ztg. **30**, 704 (1906); **37**, 1372 (1913).
[243] *E. H. Riesenfeld* und *H. E. Wohlers*, Ber. dtsch. chem. Ges. B **39**, 2628 (1906); Z. wiss. Phot. **5**, 194 (1907).
[244] *L. Romlehner*, Mezögazdasági Kutatások **17**, 51 (1944).
[245] *A. Rosendahl*, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **80**, 223 (1956).
[246] *B. J. Russell, J. P. Shelton* und *A. Walsh*, Spectrochim. Acta **8**, 317 (1957).

[247] *Z. Sauman*, Chem. Zvesti **11**, 168 (1957).
[248] *L. Schapiro* und *W. Brannock*, Sprechsaal Keram., Glas, Email **88**, 188 (1955).
[249] *K. Scharrer* und *K. Mengel*, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **77**, 18 (1957); Landwirtsch. Forsch. **9**, 204 (1956).
[250] *S. Schelinski*, Silikattechnik **7**, 57 (1956).
[251] *G. E. Schmauch* und *E. J. Serfass*, Analyt. Chemistry **30**, 1160 (1958).
[252] *W. Schmitz*, Bergbau-Rdsch. **7**, 34 (1955).
[253] *A. Schneider*, Chem. Rdsch. (Solothurn) **6**, 59 (1953).
[254] *W. Schuhknecht*, Z. analyt. Chem. **157**, 338 (1957).
[255] *W. Schuhknecht* und *H. Schinkel*, Brennstoff-Chem. **38**, 275 (1957).
[256] *W. Schuhknecht* und *H. Schinkel*, Z. analyt. Chem. **160**, 23 (1958).
[257] *W. Schuhknecht* und *H. Schinkel*, Z. analyt. Chem. **162**, 266 (1958).
[258] *F. Scriba*, Z. phys.-chem. Unters. **21**, 110 (1908).
[259] *W. M. Shaw*, Analyt. Chemistry **30**, 1682 (1958).
[260] *W. M. Shaw* und *N. C. Veal*, Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **1956**, 328.
[261] *K. E. Shuler* und *J. Weber*, J. Chem. Physics **22**, 491 (1954).
[262] *S. S. Singer*, Brit. Clayworker **64**, 262 (1955).
[263] *S. R. Smith* und *A. S. Gordon*, J. Physic. Chem. **60**, 759, 1059 (1956).
[264] *S. R. Smith*, *A. S. Gordon* und *M. H. Hunt*, J. Physic. Chem. **61**, 553 (1957).
[265] *H. Smith* und *T. M. Sugden*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **219**, 204 (1953).
[266] *N. N. Sobolev*, Proc. Coll. Spectr. Internat. VI, Amsterdam, Spectrochim. Acta **1957**, 310.
[267] *H. Sommer*, Mh. Veterinärmed. **11**, 154 (1956).
[268] *R. P. Spencer*, *T. G. Mitchell* und *E. R. King*, J. Lab. Clin. Med. **50**, 646 (1957).
[269] *N. I. Speranskaja* und *G. N. Rautian*, Ž. techn. Fiz. **22**, 620 (1952).
[270] *L. H. Spinar* und *J. L. Margrave*, Spectrochim. Acta **12**, 244 (1958).
[271] *F. Spindler* und *E. F. Wolf*, Landwirtsch. Forsch. **9**, 179 (1956).
[272] *H. Stadlinger*, Chem.-Ztg. **77**, 287 (1953).
[273] N. V. Stamicarbon (Heerlen, Niederland), Eng. Pat. Nr. 779212, 1944.
[274] Stankoimport, Moskau, Glasspektrophotometer SFD-1 und Quarzspektrophotometer SF-4, Prospekte 1958.
[275] *A. Steens-Lievens*, J. pharmac. Belgique **1956**, 541.
[276] *J. H. Stewart* und *R. C. McIlhenny*, U. S. Atomic Energy Comm. Rep. Y-1140, 1956.
[277] *C. S. Stokes* und *A. V. Grosse*, Ind. Eng. Chem. **49**, 1311 (1957).
[278] *K. P. Stoljarov* und *G. O. Karapetjan*, Zavodskaja Lab. **22**, 501 (1956).
[279] *M. Stone* und *J. E. Thomas*, Analyst **83**, 691 (1958).
[280] *H. Straubel*, Dechema-Monogr. **27**, 74 (1956).
[281] *A. G. Streng* und *A. V. Grosse*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1517, 3296, 5583 (1957).
[282] *H. M. Strong* und *F. P. Bundy*, J. Appl. Physics **25**, 1521, 1527 (1954).
[283] *T. M. Sugden*, Discuss. Faraday Soc. **19**, 68 (1955).
[284] *Z. Tamura* und *K. Kawahara*, Japan Analyst **5**, 559 (1956).
[285] *H. Theissen*, Z. wiss. Phot. **14**, 125 (1914).
[286] *W. Thoner*, Z. angew. Chem. **21**, 673 (1908).
[287] *S. Timpanaro*, Nuovo Cimento **3**, 169 (1926).
[288] *B. Tuchotka-Szmeja*, Chem. Anal. (Warszawa) **1**, 255 (1956).
[289] *V. I. Tverdochlebov*, Ž. exp. theoret. Fiz. **30**, 252 (1956).

[290] *I. Unger* und *L. Unger*, Glastechn. Ber. **29**, 15 (1956).
[291] Unicam, Cambridge, SP 900 Flammenspektrophotometer, Prospekt 1958.
[292] *Y. Uzumasa*, *S. Hikime* und *H. Yoshida*, J. Chem. Soc. Japan **54**, 632 (1933); **55**, 622 (1934); **56**, 1174 (1935).
[293] *R. Valencia*, Bull. soc. chim. biol. **38**, 1071 (1956).
[294] *P. Valori*, Ricercia sci. **27**, 2492 (1957).
[295] *P. Valori* und *F. Savoini*, Ricercia sci. **27**, 791 (1957).
[296] *P. Valori* und *F. Savoini*, Ricercia sci. **27**, 1204 (1957).
[297] *P. Valori*, *M. Talenti* und *F. Savoini*, Ricercia sci. **27**, 1901 (1957).
[298] *A. J. H. Vendrik*, Diss., Schotanus & Jens, Utrecht 1949.
[299] *O. Vogel*, Chem.-Ztg. **38**, 180 (1914).
[300] *I. Voinovitsch* und *J. Debras*, Bull. soc. franc. céram. **1956** (32), 29.
[301] *A. Walsh*, Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955).
[302] *H. Westerhoff*, Landwirtsch. Forsch. **7**, 128 (1955), Zitat Nr. 553 in [48].
[303] *F. Wever*, *W. Koch* und *G. Wiethoff*, Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 383 (1953); Forschungsber. Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 50, 1953.
[304] *P. C. Wildy*, A. E. R. E. Report C/R 2114, 1956.
[305] *M. Wilkanowicz*, Biul. Inst. Techn. Krzemianów **3**, 1 (1954); **5**, 150 (1954).
[306] *H. H. Willard*, *K. A. van Lente* und *R. E. van Atta*, J. Chem. Education **34**, 192 (1957).
[307] *A. Willgallis*, Z. analyt. Chem. **157**, 249 (1957).
[308] *J. P. Williams* und *P. B. Adams*, J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 351 (1956).
[309] *H. A. Wilson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **118**, 362 (1928).
[310] *K. A. Winter*, Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete **11**, 324 (1956).
[311] *J. D. Wirtschafter*, Science (Washington) **125**, 603 (1957).
[312] *T. Yamasaki* und *S. Kusano*, Bull. Divis. Plant Breeding Cultivat., Tokai-Kinki Nat. Agric. Exp. Stat. **1956** (3), 1.
[313] *N. Zaĭdman* und *D. Orechkin*, Neuheiten Techn. UdSSR **5**, 25 (1955).
[314] Zeiß, Jena, Interferenzfilterspektroskope (einfach und doppelt), Prospekt 1958.
[315] Zeiß, Oberkochen/Württ., Flammenphotometer PF 5, Gebrauchsanweisung G 50-620-d und Flammenzusatz zum Spektrophotometer PMQ II, Gebrauchsanweisung G 50-657 (Flaz) 1-d, 1958.
[316] *H. Zoellner*, Ber. dtsch. keram. Ges. **33**, 39 (1956).

Ammoniaklaboratorium/Analytisches Laboratorium
der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein

Über eine Direktbestimmung des Sauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisalzen organischer Säuren

Von

Walter Huber

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die Grenzen der Anwendbarkeit der direkten Sauerstoffbestimmung nach *Schütze-Unterzaucher* sind zu bekannt, als daß eine nochmalige Aufzählung notwendig wäre. Allerdings bestehen Meinungsverschiedenheiten über Störungen durch Schwefelverbindungen. Während manche Autoren solche überhaupt bestreiten[1], haben andere spezielle Methoden zur Eliminierung der Störungen ausgearbeitet[2]. Da unsere eigenen Erfahrungen ebenfalls dahin gehen, daß Störungen auftreten, haben wir die Entwicklung aufmerksam verfolgt und seit einem Jahr das Verfahren von *Bürger*[3], das mit Wasserstoff als Treibgas an Stelle von Stickstoff arbeitet, eingeführt.

Wir führen das Verfahren in der klassischen Variante nach *Schütze*[4] durch, also in einer Halbmikroausführung mit gravimetrischer Endbestimmung nach Oxydation des CO zu CO_2 mit dem von *Schütze* angegebenen Katalysator, der bei Zimmertemperatur wirksam ist. Die Apparatur arbeitet praktisch blindwertfrei. Bei S-haltigen Substanzen werden im allgemeinen korrekte Resultate erhalten. Jedoch ist es nicht möglich, die Belastung der Apparatur mit Schwefel beliebig hoch zu treiben, das heißt nach zirka drei bis sechs Bestimmungen beginnen die Werte *zu tief* zu werden; dieser Fehler tritt immer stärker auf, auch wenn S-freie Verbindungen analysiert werden. Wir führen deshalb nicht mehr als zwei Bestimmungen mit S-haltigen Verbindungen hintereinander aus und schieben immer wieder eine Bestimmung mit einer S-freien Substanz ein. Eventuell wird über Nacht gespült.

Nach unserer Ansicht handelt es sich um eine Vergiftung des Kohlekontakts, weniger durch den Schwefel selbst, als vielmehr durch ent-

standenes SO_2. Diese Auffassung wurde durch folgende Beobachtungen veranlaßt:

1. Eine mit S „vergiftete" Apparatur gibt den bei den letzten Bestimmungen zu wenig gefundenen Sauerstoff bei längerem Spülen allmählich wieder ab, so daß die Werte bei späteren Bestimmungen und niederen O-Gehalten unter Umständen *zu hoch* ausfallen.

2. Wurde die Apparatur mit O-freien Schwefelverbindungen stark belastet, ergaben sich bei nachfolgenden Bestimmungen *keine* Störungen.

3. Bei nur einmaligem Durchsatz einer Hydrogensulfitverbindung, die zweifellos bei der Crackung viel SO_2 entwickelt, zeigte sich der Kontakt schon stark verdorben, so daß die Bestimmung auch nach der Wasserstoffmethode nicht durchführbar war.

Diese Beobachtungen und Folgerungen sollen hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

Das Verfahren nach *Bürger* erfaßt den Sauerstoff von mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxyden bzw. Salzen organischer Säuren natürlich sehr gut. Bei Alkali- und Erdalkalisalzen ist aber gegenüber den klassischen Verfahren nichts gebessert. Um den Sauerstoff auch in diesen bestimmen zu können, wäre es nötig, ihn durch eine sauerstofffreie, nicht flüchtige Säure auszutreiben. Da eine solche nicht zur Verfügung steht, ist die Verwendung von Chlorwasserstoff naheliegend. Um das experimentell schwierige Einleiten von HCl-Gas zu vermeiden, sind wir auf folgenden Ausweg verfallen:

Man überschichtet die eingewogene Probe in einem Quarzschiffchen mit zirka 150 mg feingepulvertem Silberchlorid und analysiert in normaler Weise im Wasserstoffstrom. Dieser setzt in der Hitze aus dem Silberchlorid Chlorwasserstoff frei, der seinerseits wieder das Alkalisalz zerlegt.* Silberchlorid spielt also hier die Rolle von Bleichromat, Kaliumbichromat oder Vanadiumpentoxyd bei der C-Bestimmung in diesen Verbindungen.

Das Verhalten des Silberchlorids beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wurde von uns untersucht. Nach Literaturangaben[5,6] beginnt die Reduktion bei zirka 200°, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Bei 600° befindet sich ein Gemisch von H_2, HCl, Ag und AgCl nach 1 Stunde im thermodynamischen Gleichgewicht[6]. Nach diesen spärlichen Angaben scheint das Silberchlorid als Zuschlagmittel geeignet zu sein. Wesentlich erschien uns die Frage, ob es möglich ist, das Silberchlorid

* Prinzipiell ist eine derartige indirekte Reaktionsfolge zur Austreibung des Sauerstoffs nicht einmal notwendig. Zum Beispiel läßt sich Silberchlorid auch in Abwesenheit von Reduktionsmitteln durch Schmelzen mit Soda in das Metall überführen, da sich das intermediär gebildete Carbonat thermisch zersetzt. Immerhin dürfte die Reaktion mit Chlorwasserstoff zur quantitativen Umsetzung wesentlich beitragen.

in Wasserstoffatmosphäre zum Schmelzen zu bringen, ohne daß bei der Schmelztemperatur von 455° schon alles Salz reduziert ist. Dies ist nach unseren Untersuchungen der Fall. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit, die etwa den praktischen Verhältnissen bei der Analyse entspricht, beginnt das Silberchlorid zunächst unter Dunkelfärbung zu sintern und schmilzt schließlich zu einem schwarzen Kuchen zusammen, der zweifellos zum größten Teil noch aus Silberchlorid besteht. Damit ist gewährleistet, daß eine innige Durchmischung mit der Analysensubstanz stattfindet, bevor noch die Hauptmenge des Chlorwasserstoffs entbunden ist. Es ist daher nicht notwendig, was auch durch das Experiment bestätigt wurde, die Probe mit dem Silberchlorid zu mischen, da einfaches Überschichten genügt. Nach beendigter Analyse ist alles Silberchlorid zu blankem Silber reduziert.

Als weiteres Zuschlagmittel wurden noch Versuche mit Thalliumchlorid unternommen. Diese fielen jedoch nicht sehr günstig aus, die erhaltenen Werte lagen zu tief.

Eine große Rolle bei direkten Sauerstoffbestimmungen spielt seit jeher die Frage des Blindwerts. Bei der von uns angewandten Variante des Bürgerschen Verfahrens konnte der Blindwert, wie schon oben erwähnt, praktisch auf Null gehalten werden. Wird nun Zuschlagmittel allein in der Apparatur umgesetzt, ergibt sich zunächst ein beträchtlicher Blindwert von zirka 0,6 mg ausgewogenem CO_2. Dieser nahm bei den folgenden Bestimmungen erheblich ab, ließ sich aber nicht völlig beseitigen. Nach einer Privatmitteilung von Prof. *B. Wurzschmitt* handelt es sich hierbei vermutlich in erster Linie um eine durch Chlorwasserstoff bewirkte Desorption von Sauerstoff aus dem Kohlekontakt. Es ist daher notwendig, vor Inbetriebnahme eines neuen Rohrs zuerst eine Leerbestimmung mit Silberchlorid allein durchzuführen, um den Kontakt zu reinigen. Bei den folgenden Analysen wird kein Blindwert abgezogen, da sonst regelmäßig zu tiefe Werte erhalten werden. Dies wurde auch bei der Analyse von Benzoesäure mit zugemischtem Silberchlorid, das hier überhaupt keine Funktion ausübt, festgestellt.

Die erhaltenen Ergebnisse an Salzen zeigt die Tabelle. Bei den angegebenen Werten handelt es sich nicht um willkürlich ausgesuchte Resultate, sondern um laufende Ergebnisse einer Serie. Nur wenige, offenkundige Fehlanalysen wurden ausgeschlossen.

Die Fehlergrenze der Methode dürfte etwas größer sein als die der üblichen Sauerstoffbestimmung, eine gewisse Tendenz zu Unterwerten ist ebenfalls vorhanden. Es besteht kein Grund für die Annahme, daß das Verfahren nicht auch für die Mikromethode nach *Unterzaucher* bzw. *Bürger* angewandt werden könnte. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Gemisch aus Indulinbase und Silberchlorid als Zuschlagmittel zur üblichen Unterzaucher-Methode anzuwenden.

Experimenteller Teil

Darstellung des Silberchlorids

Auf übliche Weise gefälltes und gut ausgewaschenes Silberchlorid wird getrocknet und in einer Reibschale mit einem Aceton/Kohlensäureschnee-Gemisch gut gekühlt. In diesem Zustand läßt es sich mit dem Pistill leicht pulvern, während bei Zimmertemperatur Zusammenbacken eintritt. Das Pulver wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Die Bestimmungen wurden nach dem Verfahren von *Schütze*[4] vorgenommen, mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle von Stickstoff reiner Wasserstoff als Treibgas verwendet wurde. Die Reinigung des Wasserstoffs erfolgte an dem hochaktiven Kupferkontakt nach *Schütze*[7]. Die Einwaage erfolgte in Quarzschiffchen, da Platinschiffchen durch das entstehende Silber angegriffen werden. Es ist notwendig, das vor dem Jodpentoxydkontakt liegende Natronasbestrohr in kürzeren Abständen neu zu beschicken, da die Füllung durch den Chlorwasserstoff naturgemäß stark beansprucht wird.

Tabelle 1

	O-Gehalt	
	theoretisch %	gefunden %
Natriumoxalat	47,8	47,5
		47,7
		47,8
		48,0
		46,7
		47,5
Kaliumhydrogenphthalat	31,3	30,7
		30,8
		31,4
		31,1
		30,7
		31,4
		30,9
		31,6
Kalium-Tartrat (sauer)	51,0	51,7
		51,2
Bariumcarbonat	24,3	24,7
		24,4
Calciumcitrat · 2 H_2O	47,9	47,6
(Tetrahydrat bei 110° getrocknet)		47,4
(Substanz nicht extra gereinigt!)		47,5

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß durch einen einfachen Zuschlag von Silberchlorid zur Analysensubstanz bei einer Variante der Direktsauerstoffbestimmung

nach *Bürger* auch Alkali- und Erdalkalisalze organischer Säuren analysiert werden können. Aus dem Silberchlorid wird Chlorwasserstoff freigemacht, der durch die Bildung der Chloride den zu bestimmenden Sauerstoff der Salze freimacht. Analysenresultate werden angegeben.

Summary

It has been shown that alkali- and alkaline earth salts of organic acids can also be analyzed by a simple addition of silver chloride to the sample in a variant of the direct oxygen determination after *Bürger*. Hydrogen chloride is set free from the silver chloride, which in turn by forming the chloride liberates the oxygen to be determined from the salts. Analytical findings are given.

Résumé

L'auteur montre qu'une simple addition de chlorure d'argent à la substance à analyser permet la détermination directe de l'oxygène dans les sels alcalins et alcalino-terreux d'acides organiques par application d'une variante de la méthode dûe à *Bürger*. L'acide chlorhydrique libéré à partir du chlorure d'argent donne lieu à formation de chlorure avec libération simultanée de l'oxygène à déterminer dans les sels. L'auteur donne des résultats d'analyse.

Literatur

[1] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Analyst **77**, 584 (1952).

[2] *I. J. Oita* und *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954); *A. O. Maylott* und *J. B. Lewis*, Analyt. Chemistry **22**, 1051 (1950).

[3] *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 863.

[4] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241 (1939).

[5] *H. Isikawa* und *K. Yosimura*, Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo) **20**, 201 (1941).

[6] *A. Jouniaux*, C. r. acad. sci., Paris **129**, 883 (1899).

[7] *M. Schütze*, Angew. Chem. **70**, 697 (1958).

Ammoniaklaboratorium/Analytisches Laboratorium
der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein

25 Jahre Mikroanalyse in der deutschen chemischen Großindustrie*

Von

E. Abrahamczik

(Eingegangen am 27. März 1959)

Vor etwas mehr als 25 Jahren hat *Grassner*[1] (IG Ludwigshafen) auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien eine Übersicht über den damaligen Einsatz mikrochemischer Methoden in Industrielaboratorien, und zwar in den analytischen Laboratorien der I. G. Farbenindustrie A. G. gegeben.

Im folgenden soll nun ein kurzer Rechenschaftsbericht über die Entwicklung auf dem genannten Gebiet in der seither verflossenen Zeit gegeben werden, wobei als Mikromethoden alle jene chemischen und physikalischen Analysenmethoden bezeichnet seien, die die Bestimmung von Milligrammengen oder weniger gestatten. Hierbei sollen insbesondere die Beiträge der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen am Rhein, ferner der Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt am Main-Hoechst, der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, und der Chemischen Fabrik Hüls A. G., Marl, Kreis Recklinghausen, hervorgehoben werden, soweit Angehörige dieser Firmen solche Beiträge in der Fachliteratur geleistet haben.

Die Beweggründe, die Industrielaboratorien veranlassen, Mikromethoden einzusetzen, sind zum Teil ganz andere als etwa die eines Hochschulforschungslaboratoriums. In der Industrie spielen kommerzielle Gesichtspunkte die Hauptrolle. Bei der Mehrzahl der analytischen Industrielaboratorien bilden den Hauptposten auf der Ausgabenseite die Löhne und Gehälter, die mitunter zwei Drittel aller Ausgaben ausmachen. In den Rest teilen sich Kosten für Neuanschaffung von Geräten, Ver-

* Vorgetragen in der XII. Hauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie im Verein Österreichischer Chemiker in Graz am 23. Januar 1959.

brauchsmaterial, Chemikalien, Reparaturen, Energien, Gebäudeabschreibung usw. Mikromethoden setzt die Industrie daher in erster Linie ein, um Arbeitszeit, also teure Arbeitskräfte, einzusparen. Auch die Einsparung von Arbeitsfläche ist erwünscht, denn die meisten Laboratorien leiden unter Platznot infolge der ungewöhnlich raschen Zunahme des Arbeitsvolumens, hervorgerufen durch Produktionserweiterungen und Vermehrung der Aufgaben der industriellen Zweckforschung. Verhältnismäßig selten ist Mangel an Analysenmaterial Anlaß zum Einsatz von Mikromethoden, häufiger die Natur desselben (Spurensuche). Einsparungen an Verbrauchsmaterial und Energien sind nicht maßgebend.

Die *anorganisch-qualitative* Analyse nimmt in den deutschen Industrielaboratorien nur eine ganz untergeordnete Stellung ein, denn die große Mehrzahl der zur Untersuchung gelangenden Proben ist in ihrer qualitativen Zusammensetzung bekannt. Die Prüfung auf Kationen wird im allgemeinen emissionsspektrographisch vorgenommen, hingegen ist die Prüfung auf Anionen und die Feststellung von Wertigkeitsstufen eine Aufgabe der Tüpfelanalyse. Die Zunahme der Anwendung von Tüpfelnachweisen in der *organischen qualitativen* Analyse scheint durch das bisherige Fehlen einer deutschen Ausgabe von *Feigl*s Standardwerk[2] behindert.

Anorganisch-mikrogravimetrische Methoden, etwa die Filterbechertechnik *Hechts*[3], werden in beschränktem Umfang eingesetzt. Die Mikroelektrolyse, vor 25 Jahren noch vielseitig angewandt, ist fast ganz verlassen worden. In der *Mikromaßanalyse* ist die Gorbach-Bürette das häufigst anzutreffende Gerät. Beachtenswerte Bereicherung hat das Repertoire der Mikromaßanalyse durch die Einführung komplexometrischer Titrationen im Mikromaßstab nach *Flaschka* erfahren. Für potentiometrische Titrationen hat sich eine Anordnung mit einer Napf-Glaselektrode als Titriergefäß, z. B. von der Firma Ingold, Frankfurt/M., gut bewährt[4].

Weit umfangreicher als Mikrogravimetrie und Mikromaßanalyse ist die Anwendung *kolorimetrisch-photometrischer Arbeitsweisen*. Hierbei werden eindeutig Filterphotometer bevorzugt, etwa die Geräte der Firmen Carl Zeiss, Oberkochen (Elko II und III), oder Netheler & Hinz, Hamburg (Photometer „Eppendorf"). Die Verwendung von Glas- bzw. Interferenzfiltern, gegebenenfalls in Kombination mit einer ein diskontinuierliches Spektrum liefernden Lichtquelle (Hg- oder Cd-Lampe), ergibt reproduzierbare Verhältnisse in Bezug auf die Meßwellenlänge. Für Routinearbeiten in der anorganischen Analyse werden deshalb Filterphotometer den teueren Spektrophotometern vorgezogen, deren Möglichkeit, die Meßwellenlänge beliebig zu wählen, hier nicht richtig ausgenützt werden kann. In einigen Ländern, z. B. in den USA, sind Spektrophotometer viel weiter verbreitet als in Deutschland. Die Normvorschriften für die Qualitätsermittlung chemischer Produkte sehen dort photo-

metrische Messungen bei bestimmten Wellenlängen vor, die zwar mit jedem Spektrophotometer, aber nicht immer mit Filterphotometern eingestellt werden können. Bei Exportaufträgen für diese Länder bedient sich nun die deutsche Industrie zur Qualitätskontrolle auch der Spektrophotometer, z. B. des PMQ II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, oder des Photometers DU der Firma Beckman, Fullerton/Kalifornien, USA. In der organischen Analyse ist der Einsatz von Spektrophotometern größer, für kolorimetrische Messungen werden auf diesem Gebiet aber ebenfalls überwiegend Filterphotometer angewandt.

Die klassischen anorganisch-kolorimetrischen Arbeitsverfahren haben durch die Anwendung organischer Reagenzien und besonders durch die Ausschüttelungsverfahren[5] eine so weitgehende Ergänzung erfahren, daß heute fast für jedes Element, für jedes Ion brauchbare photometrische Bestimmungsmethoden zur Verfügung stehen.

Die Reinheitsprüfung technischer Produkte, die Bestimmung von Spurenelementen (Mikronährstoffen) in Düngemitteln[6], Böden und landwirtschaftlichem Material, die Untersuchung von Katalysatoren und Ausgangsstoffen katalytischer Reaktionen haben hieraus größten Nutzen gezogen.

Methoden, die auf Lichtabsorption beruhen, sind unbefriedigend für die Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien. Hier springt eine emissionsspektralanalytische Methode, die *Flammenspektrometrie*, in die Bresche. Ihre Anwendung ist so vorteilhaft, daß z. B. die Bestimmung der Alkalien — von wenigen speziellen Produkten abgesehen — nur noch auf flammenphotometrischem Weg ausgeführt wird, wobei besonders entwickelte Flammenphotometer, z. B. von der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, oder der Firma Netheler & Hinz, Hamburg, oder Zusatzgeräte, z. B. zum Photometer DU der Firma Beckman, Fullerton/Kalifornien, USA, benützt werden. Sowohl Volumina als auch Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen liegen hierbei durchaus im Größenbereich der üblichen chemischen Mikromethoden, wie die Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Flammenspektrometrie
Grenzkonzentration C_g definiert durch 1% des Flammenuntergrundes (H_2-O_2-Flamme)

Verbrauch an Lösung: 1 ml

Element	Wellenlänge nm	C_g mg/Liter = µg/ml	Erfassungsgrenze mg
Na	589	0,0004	$4 \cdot 10^{-7}$
K	766	0,003	$3 \cdot 10^{-6}$
Ca	620	0,006	$6 \cdot 10^{-6}$
Mg	371	0,3	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu	324	0,3	$3 \cdot 10^{-4}$
Ni	352	0,5	$5 \cdot 10^{-4}$

Elektrolyse und potentiometrische Titration wurden bereits als *elektroanalytische Verfahren* erwähnt. Die konduktometrische Mikromaßanalyse wird nur in vereinzelten Fällen angewandt, das gleiche gilt für die Indikationen durch Amperometrie und Hochfrequenz und für die

Mikrocoulometrie. Jede Arbeitsvorschrift für die Polarographie im Makromaßstab ist ohne Entwicklungsarbeit in den Mikromaßstab übertragbar. Daß die Mikropolarographie in den Industrielaboratorien sehr wenig angewandt wird, hat seine Ursache wohl darin, daß weder personal- noch raummäßig Vorteile zu erwarten sind und daß anderseits die gleichen Schwierigkeiten auftreten wie bei der normalen Polarographie: Die polarographische Kurve ist sehr stark abhängig — sowohl qualitativ (Halbwertspotential) wie quantitativ (Wellenhöhe) — von den Nebenbestandteilen der Probe. Wenn also nicht routinemäßig stets gleichartiges Material untersucht wird, sondern, wie es in den großen analytischen Laboratorien der Fall ist, sehr heterogenes Material zur Untersuchung gelangt (Rohstoffe, Katalysatoren, Metalle, Wässer, anorganische und organische Zwischenprodukte, Ablagerungen aus Rohrleitungen, Fertigfabrikate der verschiedensten Art und ähnliches), so sind für jede Probe besondere Eichungen oder gar umfangreiche Vortrennungen nötig. Damit wird aber der Vorteil der Polarographie, die rasche Erzielung des Resultats, hinfällig. Das gleiche gilt übrigens für die quantitative Emissionsspektralanalyse.

Alle Ausführungen über die elektroanalytischen Verfahren gelten sowohl für die Untersuchung anorganischer als auch organischer Substanzen.

Immer mehr Bedeutung gewinnen die *Trennungsverfahren*. Weniger in der anorganischen Analyse, dafür um so mehr in der organischen Analyse spielen Ionenaustausch[7], Chromatographie und Papierchromatographie eine große Rolle.

Eben die Grenze des Mikrobereiches betritt die fraktionierte Destillation. Drehbandkolonnen erlauben durch ihren geringen Hold-up noch die Fraktionierung geringer Flüssigkeitsmengen. Für Füllkörperkolonnen dürfte mit 5 ml Ausgangsmaterial die untere Grenze der Einsatzfähigkeit erreicht sein. Verteilungsverfahren bewältigen zwar große Mengen an Lösung, in bezug auf die erfaßbaren Mengen reichen sie aber doch in den Bereich der Spurensuche.

Die *organische Elementaranalyse* zeigt als wichtigste Neuerung die weitestgehende Anwendung automatischer Brennervorrückung bei der Verbrennung. Nach den ermutigenden Erfolgen *Grassner*s mit der Halbmikro-C-H-Bestimmungsapparatur von *Reihlen* und *Weinbrenner*[8] übertrug *Zimmermann*[9] (BASF) das Prinzip auf den Mikromaßstab. Heute stehen eine Anzahl ausgereifter käuflicher Geräte, z. B. der IKA-Automat von *Wurzschmitt*[10] (BASF) oder die Geräte der Firmen Heraeus bzw. Bühler zur Verfügung, von ausländischen seien insbesonders Hösli, Zürich, und Norstedt und Söner, Stockholm, genannt. Die Bedeutung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ist indes im Sinken begriffen. Zur Identifizierung bzw. Reinheitsprüfung wird sie heute kaum mehr eingesetzt. Diesen Rang haben ihr die direkte Sauerstoffbestimmung, Gruppenbestimmungs-

verfahren und molekülspektroskopische Verfahren abgelaufen. Einbuße erleidet sie auch durch die Kombination der Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung nach *Wurzschmitt*[11].

Die *N-Bestimmungsmethode* nach *Dumas* wurde von *Zimmermann*[12] ebenfalls automatisiert. Durch Verbrennung in einem feuchten Kohlendioxyd-Sauerstoff-Strom nach *Unterzaucher*[13] (Bayer) ist auch die Analyse schwerverbrennbarer, sogenannter „Stickstoffkohle" liefernder Substanzen möglich. Für die Mikro-Kjeldahl-Methode hat sich neben der Parnas-Wagner-Destillationsapparatur der einfachere Apparat von *H. Roth*[14] (BASF, Limburgerhof) besonders bei Serienanalysen vielerorts eingeführt. Beim Kjeldahl-Aufschluß mancher Substanzgruppen wird Stickstoff bestimmter Bindungsarten gasförmig abgespalten. Dieser kann nach *Zinnecke*[15] (Bayer) als N_2 im Azotometer gemessen oder durch Ausführung des Aufschlusses in Gegenwart von Platinmohr auch als Ammoniak bestimmt werden.

Die direkte *Sauerstoffbestimmung* beruht auf dem von *Schütze*[16] (BASF) entwickelten Prinzip der Umsetzung mit Kohlenstoff bei Temperaturen über 1000°. Sie wurde von *Zimmermann*[17] erstmals im Mikromaßstab angewandt. Heute ist sie in der von *Unterzaucher*[18] gegebenen präzisen Form überall eingeführt. Nach dem Prinzip der direkten Sauerstoff bestimmung können nach *Unterzaucher*[19] Kohlenstoff und Wasserstoff auch maßanalytisch bestimmt werden, ebenso ist eine Ultramikrobestimmung ausführbar.

Von *Bürger*[20] (Hoechst-Gendorf) wurde der Stickstoff als Trägergas durch Wasserstoff ersetzt und hierdurch insbesondere bei schwefelhaltigen Substanzen ein vorteilhafteres Arbeiten erzielt.

Für die *Schwefelbestimmung* nach *Carius* gab *Roth*[21] eine Vorschrift unter Verwendung von Kaliumnitrat zur Bindung der entstandenen Schwefelsäure. Von *Zimmermann*[22] stammt die heute gängige Ausführungsform der Kalium-Aufschlußmethode nach *Bürger*. *Zinnecke*[23] hat die Preglsche Verbrennungsmethode dahingehend abgewandelt, daß nach der Oxydation der Schwefel an metallisches Silber als Silbersulfat gebunden wird. Das in einer besonderen Extraktionsapparatur abgelöste Silbersulfat wird anschließend jodometrisch titriert.

Für die Bestimmung von Spuren von Schwefel — die als Kontaktgift bei katalytischen Prozessen von Bedeutung sind — hat *Grassner*[24] die „Lampenmethode" mit der Preglschen Verbrennung kombiniert. Eine nephelometrische („turbidimetrische") Bestimmung über Bariumsulfat mit dem Turbidimeter von Hellige erlaubt noch die Erfassung von Zehntausendstel Prozent S. *Roth*[25] führt zuerst den Schwefel in Sulfat über, treibt ihn sodann als Schwefelwasserstoff durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Ameisensäure in Cadmiumsalzlösung über und bestimmt ihn schließlich als Methylenblau photometrisch.

Die *Halogenbestimmung* durch Aufschluß mit Natriumperoxyd in der Universal-Bombe nach *Wurzschmitt*[26] hat die Methode *Pregl*s zu einem großen Teil, die Originalmethode von *Parr* fast überall verdrängt, ebenso die Verbrennungsmethode nach *Wurzschmitt* und *Zimmermann*[27], in der modifizierten Apparatur von *Grote* und *Krekeler*. Die Verbrennungsmethode von *Grassner* und *Lucas*[28], in allen ehemaligen I. G.-Werken eingeführt, ist der Vorläufer der Methode von *Wickbold*[29] (Hüls). Dessen Verfahren ist gefahrloser zu handhaben, rascher in der Ausführung und besser der Spurenbestimmung in Gasen und Flüssigkeiten angepaßt.

Für die *Fluorbestimmung* ist *Wurzschmitts* Universalbombenverfahren ebenfalls geeignet; auch das Bürger-Zimmermannsche Aufschlußverfahren mit Kalium[22] ist anwendbar. *Roth*[30] nimmt die Mineralisierung durch Glühen mit Calciumhydroxyd vor. *Wickbold*[31] verbrennt ähnlich wie bei seiner Bestimmung von Halogen und Schwefel.

Die *Bestimmung von Phosphor* geschieht nach *Roth*[32] durch Zersetzung mit Schwefelsäure-Salpetersäure und Bildung des Molybdänblaukomplexes photometrisch.

Von Bestimmungen organisch gebundener Metalle sei besonders erwähnt die Methode für Quecksilber von *Roth*[33], beruhend auf der Zersetzung der Substanz mit Salpetersäure und der maßanalytischen Bestimmung nach *Wickbold*[34] mit Natriumdiäthyldithiocarbamat.

Während sich auf dem Gebiet der Mikroelementaranalyse eine größere Anzahl von Autoren betätigten, ist die Weiterentwicklung der Methoden zur *Mikrobestimmung funktioneller Gruppen* fast ausschließlich das Arbeitsgebiet von *H. Roth*. Beim Blättern im „Pregl-Roth" stößt man immer wieder auf seine Beiträge: Bestimmung der C≡C-Dreifachbindung[35] über die Fällung der Silberverbindungen und acidimetrische Bestimmung der hierbei aus Silbernitrat frei gewordenen Säure; Bestimmung der Peroxydgruppe[36] im Mikromaßstab auf jodometrischem Wege; Bestimmung von Carbonsäureanhydriden[37] nach dem Prinzip von *Menschutkin* und *Wasilijew* über das 2,4-Dichloranilid; Bestimmung von Säureamiden[38] durch Hydrolyse; Bestimmung der Mercaptogruppe[37] über Kupfer(II)-salze; Bestimmung von Disulfiden und Thioäthern[37] durch Oxydation mit Brom; Bestimmung der Isocyanat-Isothiocyanatgruppe[37] durch Kondensation mit Dibutylamin zu alkylierten Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen; Bestimmung der Dithiocarbamat- und Thiuramdisulfidgruppe[39] durch Abspaltung des Schwefelkohlenstoffes. *Roths* Arbeiten auf dem Gebiet der Bestimmung funktioneller Gruppen, die er vor Eintritt in die I. G. ausführte, sind hier noch nicht einmal aufgezählt!

Hiermit ist bereits das Gebiet der *Bestimmung einzelner Substanzen* erreicht. Es seien hier nochmals die chromatographischen und papierchromatographischen Methoden erwähnt; maßanalytische und kolorimetrisch-photometrische Methoden werden in diesem Zusammenhang

besonders häufig angewandt. Die Industrie ist aus naheliegenden Gründen auf diesem Arbeitsfeld trotz eifriger Tätigkeit mit Veröffentlichungen äußerst sparsam. Man verrät nicht gerne, welche Verunreinigungen man bestimmt, denn man würde vielleicht der Konkurrenz hiermit einen Hinweis geben. Es sei deshalb von einer Aufzählung von Beispielen abgesehen, eine Übersicht würde man so doch nicht erhalten können.

Bei der Bestimmung funktioneller Gruppen und einzelner Substanzindividuen werden auch im Mikromaßstab die chemischen Analysenverfahren aufs wirksamste ergänzt durch physikalische Methoden. Die größte Rolle spielen hierbei die molekülspektroskopischen Methoden. Zählt man sie auch nicht zu den Mikromethoden sensu stricto, so erreichen diese Verfahren doch zumeist — sei es durch die eingesetzte Probemenge, sei es durch die darin bestimmte Menge des gesuchten Stoffes oder seine Konzentration — den Arbeitsbereich der Mikromethoden. Die *Ultraviolett-Absorptionsspektrophotometrie* gestattet in günstigen Fällen die Erfassung von weniger als 10^{-4} mg aromatischer Verbindungen; die Grenzkonzentrationen liegen dann z. B. bei 10^{-2} ppm (das ist 10^{-2} mg/kg $= 10^{-2}$ μg/ml). Mit Vorliebe bedient man sich hier registrierender Spektrophotometer, z. B. der Geräte der Firmen Cary, Pasadena/Kalifornien, USA, oder Beckman.

Die Absorption im *Nahen Infrarot* erreicht diese Extremwerte nicht. Mit dem genannten Beckman-Gerät gelingt es z. B., bei der Bestimmung von Alkoholen eine Erfassungsgrenze von $< 0{,}1$ mg zu erreichen.

Die *Infrarot-Spektrographie*, etwa ausgeführt mit den Geräten von Perkin-Elmer, gestattet den Einsatz richtiger Mikromengen an Flüssigkeiten, auch als Kaliumbromid-Preßlinge sind Milligrammengen fester Substanzen der Aufnahme zugänglich. Die Grenzkonzentrationen reichen aber nicht entfernt an jene der UV-Analyse heran. Eine interessante Kombination ist die Verbindung von Papierchromatographie und Infrarot-Auswertung. Es sind hierbei noch Mikrogrammengen identifizierbar, teilweise sogar bestimmbar.

Der Raman-Analyse scheint als einzigem Gebiet der Molekülspektroskopie der Mikrobereich verschlossen zu sein.

Auf dem Gebiete der Gasanalyse haben die chemischen Mikromethoden ebenfalls Fortschritte aufzuweisen. Die nach dem Prinzip von *Feichtinger* arbeitenden Mikrogasanalysengeräte (Ströhlein) scheinen noch entwicklungsfähiger zu sein. Sie gestatten, mit 0,1 bis 1 ml eine vollständige technische Gasanalyse durchzuführen. Als Gegenstück auf dem Gebiet der Spurenanalyse sei die kolorimetrische Sauerstoffbestimmung nach *Brady* mittels Natrium-Anthrachinon-β-sulfonat erwähnt, mit der noch 0,1 ppm O_2 ($= 0{,}1$ ml/m^3 $= 0{,}1$ μl/l) bestimmt werden kann.

Von den physikalischen Methoden der Gasanalyse ist die Gaschromatographie eine Methode, die ausgesprochen im Mikrobereich ar-

beitet. In 1 ml Gas (das ist in 1 bis 3 mg) sind Bestandteile bis zu 0,05% (das ist ungefähr 1 μg) bestimmbar. Demgegenüber gestattet die Infrarot-Analyse mit dem Perkin-Elmer-Gerät Modell 21 mit Spezialzusatz für Spurenanalysen in Gasen z. B. noch den Nachweis von 0,0001% (= 1 ppm = 1 ml/m³) Kohlenoxysulfid. Die Massenspektrometrie (z. B. mit dem Gerät der Consolidated Electrodynamics Co.) erreicht zwar nicht diese Grenzkonzentrationen, hat aber mit 10^{-7} mg Substanzeinsatz den praktisch und theoretisch erreichbaren Rekord in bezug auf die Erfassungsgrenze.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß Gaschromatographie und Massenspektrometrie auch bei der Analyse flüssiger (und fester) Substanzen mit Mengen in der Größenordnung von Milligrammen und Bruchteilen eines Milligramms arbeiten und mitunter Analysen gestatten, die mit chemischen Methoden überhaupt nicht oder nur mit einem wesentlich größeren Einsatz von Material und Arbeitszeit ausführbar sind.

Ein interessantes, aber schwieriges, dafür sehr lohnendes Aufgabengebiet ist die gegenseitige Abwägung der Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten aller genannten chemischen und physikalischen Analysenmethoden. Nur hierdurch wird es gelingen, die für den Einzelfall günstigste Methode auszuwählen.

Zusammenfassung

Es wird eine gedrängte Übersicht gegeben über chemische Mikroanalysenmethoden, teils solche, die in den Werken der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., der Farbenfabriken Bayer A. G., der Farbwerke Hoechst A. G. und der Chemischen Werke Hüls A. G. entwickelt wurden, teils solche, die insbesondere in der BASF angewendet werden. Diesen werden physikalische Analysenmethoden vergleichsweise gegenübergestellt und ihre Leistungsfähigkeit im Mikrobereich an einigen Beispielen nachgewiesen.

Summary

A succinct review is given of chemical micro methods of analysis, comprising in part those developed in the laboratories of the Badische Anilin- & Soda-Fabrik, the Farbenfabriken Bayer AG, the Farbwerke Hoechst AG, and the Chemische Werke Hüls AG, in part those used especially in the BASF. These were compared with physical methods of analysis and their efficiency in the micro area demonstrated by several examples.

Résumé

Aperçu d'un ensemble de méthodes de microanalyse chimique qui ont été soit mises au point dans les usines de la Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, de la Farbenfabriken Bayer AG, de la Farbwerke Hoechst AG et de Chemische Werke Hüls AG soit employées, en particulier à la BASF. A ces méthodes

sont comparées des méthodes d'analyse physique. Leurs possibilités dans le domaine microanalytique sont en outre indiquées par quelques exemples.

Literatur

[1] *F. Grassner*, Z. angew. Chem. **44**, 452 (1931).

[2] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl. New York: Elsevier. 1956.

[3] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1940.

[4] Vgl. *E. Abrahamczik*, Abschnitt „Potentiometrische und konduktometrische Titrationen" in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., herausgegeben von *E. Müller*, Band III. Stuttgart: Thieme. 1955, ferner *K. Blumrich*, Angew. Chem. **54**. 374 (1941).

[5] Vgl. *E. Abrahamczik*, Mikrochem. **25**, 228 (1938); Chemie **55**, 233 (1942); Mikrochem. **36/37**, 104 (1951).

[6] Vgl. *E. Abrahamczik*, Abschnitt „Die Bestimmung von Mikronährstoffen (Spurenelementen)" im Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, 2. Band, 2. Aufl. Radebeul u. Berlin: Neumann-Verlag. 1954; *H. Roth* und *W. Beck*, Z. analyt. Chem. **141**, 404, 414 (1954).

[7] Vgl. *E. Abrahamczik*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 651.

[8] *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*, Chem. Fabrik **7**, 63 (1934); *H. Reihlen*, Mikrochem. **23**, 285 (1936).

[9] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 149 (1944).

[10] Vgl. *Pregl-Roth*, Quantitative Organische Mikroanalyse, herausgegeben von *H. Roth*, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 77.

[11] *B. Wurzschmitt*, Chem.-Ztg. **74**, 419 (1950); Mikrochem. **36/37**, 614 (1951).

[12] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1944).

[13] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Techn. **22**, 128 (1950); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

[14] *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 287 (1944).

[15] *F. Zinnecke*, Angew. Chem. **64**, 220 (1952).

[16] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241 (1939).

[17] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

[18] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); Analyst **77**, 584 (1952); Bull. soc. chim. France, Mém. (5) **20**, C 71 (1953).

[19] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Techn. **22**, 39 (1950); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 421.

[20] *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 312.

[21] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).

[22] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1944); **33**, 122 (1947); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1952).

[23] *F. Zinnecke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).

[24] *F. Grassner*, Z. analyt. Chem. **135**, 186 (1952).

[25] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).

[26] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1951); Chem.-Ztg. **74**, 356 (1950).

[27] *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938).

[28] *R. Lucas* und *F. Grassner*, Mikrochem. **6**, 116 (1928).

[29] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **64**, 133 (1952); **69**, 530 (1957).
[30] *H. Roth*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., herausgegeben von *E. Müller*, Bd. II. Stuttgart: Thieme-Verlag. 1953. S. 135.
[31] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **66**, 173 (1954).
[32] *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 290 (1944).
[33] *H. Roth*, l. c. [10], S. 184.
[34] *R. Wickbold*, Z. analyt. Chem. **152**, 262 (1956).
[35] *H. Roth*, l. c. [10], S. 224.
[36] *H. Roth* und *Ph. Schuster*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 840.
[37] *H. Roth*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 766.
[38] *H. Roth* und *Ph. Schuster*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 837.
[39] *H. Roth* und *W. Beck*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 844.

From the National Physical Laboratory, Hillside Road, New Delhi-12, India

Colorimetric Method for the Estimation of Trivalent Chromium

By

M. R. Verma, V. M. Bhuchar, K. C. Agrawal, and **R. K. Sharma**

With 2 Figures

(Received April 6, 1959)

The usual methods for the determination of chromium in various materials are: by oxidising it to hexavalent state and estimating it 1. volumetrically, e. g. by an iodometric method[1], 2. colorimetrically as a diphenyl carbazide complex[2]. In certain estimations involving reduction of dichromate to chromium, the stoichiometry of the reaction is computed from the balance of dichromate left behind unreacted[3]. It was, therefore, considered that a direct method for the estimation of trivalent chromium in the presence of dichromate would be more desirable.

Since the epoch-making discovery of *Schwarzenbach*[4] it has been shown that under proper conditions of acidity, time and temperature of treatment, chromium forms a well-defined colored complex with EDTA[5–7]. The complex, which is violet in colour, can be used for the colorimetric determination of chromium. *Weinir* and *Nye*[8], however, pointed out that chromate ions interfere in the determination of trivalent-chromium with EDTA. It was also observed by the present authors that there is always an indefinite amount of reduction of dichromate ions when the latter are boiled with EDTA solution.

Recently *Přibil*[9] has reported the application of "Chenta Acid" (Complexone IV) in complexometric determinations. This is stated to form more stable chelates and is of more general application. Preliminary experiments indicated that a solution of disodium salt of Chenta Acid on boiling with trivalent chromium gives a reddish violet colored solution, stable over a p_H range from 2–6. The complex shows an absorption maximum at 540–542 nm. Dichromate solution under the same conditions does not undergo any reduction. The observations here reported form the basis of a method for the determination of trivalent chromium in the presence of dichromate.

To an aliquot of a standard chromium solution (100 μg/ml) were added 2 ml of 3% solution of disodium salt of Chenta Acid, 2 *N* sulphuric acid and water and p_H adjusted to ca. 3. The mixture was boiled gently for 10 minutes and any loss made up by the gradual addition of water. The solution was then cooled, the p_H was adjusted to 4.7–5.0 and the volume was made up to 25 ml. The optical density of the solution was measured on a Spekker absorptiometer using a 40-mm cell and a Chance glass filter OG 1, with the water setting at 1.00. In a parallel set of experiments, dichromate solution of known chromium content was reduced to Cr^{3+} with sulphur dioxide water, excess sulphur dioxide was boiled off and the solution was treated with Chenta Acid in the same manner.

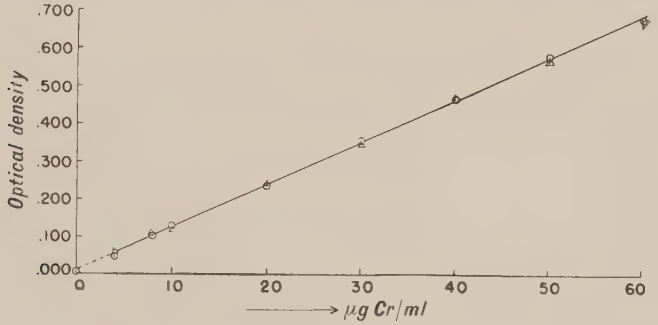

Fig. 1. Colorimetric determination of chromium using Chenta Acid ⊙——⊙ Cr^{3+} solution, △——△ Dichromate reduced to Cr^{3+}, Cell 40 mm, Filter Chance OG 1, Water setting 1,00

In Fig. 1 are plotted the optical density values of chromium solution both directly measured and measured on a solution obtained by reduction of dichromate. It will be seen that the calibration curve is a straight line. When higher concentrations are used, cells of shorter length should be employed. Beer's law is obeyed over a concentration of 4–80 μg/ml. The readings are found to be constant for at least a period of one week.

Some of the important observations and precautions in connection with these determinations are as follows:

1. The p_H value of the solution at the time of boiling with Chenta Acid should preferably approximate to 3, otherwise the complex is incompletely formed.

2. After boiling the p_H should be adjusted to 5, as at lower p_H values there is a likelihood of slow crystallization and consequent separation of solids, probably free Chenta Acid. This leads to values of the optical density which continue to alter until the solids have settled completely.

3. The determination can be carried out in presence of sulphate and/or acetate ions.

The method can also be extended to the determination of Cr^{3+} in the presence of dichromate. In a typical experiment, mixtures of dichromate and Cr^{3+} solutions were treated with Chenta Acid, and the same schedule of p_H adjustments and boiling etc. maintained as before. At the same time another solution containing the same amount of alkali dichromate as the mixture under the examination, was treated. In each case the solution was made to 25 ml and measurements taken on Spekker absorptiometer with a 40-mm cell using filter OG 1. The Cr^{3+} content could be calculated from the difference between the optical density of the respective solutions[10]. The accompanying graph (Fig. 2) shows the drum readings of a chromium solution in the presence of increasing amounts of dichromate solution and those of the separate

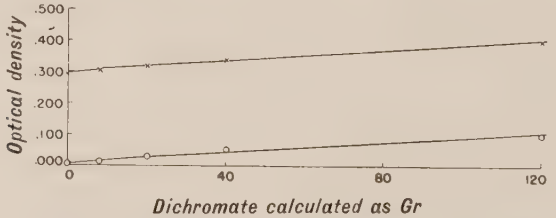

Fig. 2. Determination of Cr^{3+} in the presence of dichromate
O———O Cr^{3+} as dichromate alone; x———x Above solution + 610 μg of Cr^{3+}; Cell 40 mm, Filter Chance OG 1, Water setting 1,00

dichromate solution. Table I gives the calculated amounts of trivalent chromium from the observed optical density of the mixtures:

Table I

Ratio of Cr^{6+}/Cr^{3+}	Amount of Cr^{3+} (μg)	
	Found	Present
0.5 : 1	612	610
1 : 1	609	610
2 : 1	605	610
6 : 1	635	610

In another set of experiments, increasing amounts of Cr^{3+} were added to constant amount of dichromate and determinations made in the same manner as before. It was found that the Cr^{3+} determination could be carried out accurately without any interference from dichromate.

The exact nature of the complex formed and its various applications are being investigated and will be reported shortly.

Summary

A direct colorimetric method for the determination of the trivalent chromium ion is described. This utilises the coloured complex formed with Complexone IV ("Chenta Acid"). There is no interference from

dichromate, and trivalent chromium can therefore be determined in the presence of the latter ion. The complex obeys Beer's Law over the range 4–80 μg/ml, and the colour is stable for one week.

Zusammenfassung

Eine kolorimetrische Methode für die direkte Bestimmung von Chrom(III)-ionen wurde beschrieben. Hierzu dient die gefärbte Verbindung mit Komplexon IV (o-Cyklohexandiamintetraessigsäure). Da Bichromat die Reaktion nicht stört, läßt sich Chrom(III) in dessen Gegenwart bestimmen. Die Farbreaktion entspricht zwischen 4 und 80 μg/ml dem Beerschen Gesetz. Die Farbe bleibt wenigstens für eine Woche stabil.

Résumé

Description d'une méthode colorimétrique directe pour la détermination de l'ion chrome trivalent. On emploie à cette fin le complexe coloré qui se forme avec le complexon IV («Acide Chenta»). Le bichromate ne gêne pas et il en résulte que le chrome trivalent peut être déterminé en présence de ce dernier. Le complexe obéit à la loi de Beer entre les limites de 4 à 80 μg/ml et sa couleur est stable pendant au moins une semaine.

References

[1] *F. Sutton* and *J. Grant*, Systematic Handbook of Volumetric Analysis. London: Butterworths Scientific Publication. 1955. p. 314.

[2] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience Publishers Inc. 1950. p. 260.

[3] *L. Wilkinson*, Analyst **83**, 390 (1958).

[4] *G. Schwarzenbach*, Complexometric Titrations. London: Methuen & Co. 1957.

[5] *R. F. Cellini* and *E. A. Valiente*, An. real soc. españ. física quím., Ser. B **51**, 47 (1955).

[6] *F. J. Welcher*, The Analytical Uses of EDTA. New York: Van Nostrand Co. 1958. p. 278.

[7] *M. R. Verma* and *K. J. Therattil*, J. Scient. Ind. Res. **15 A**, Suppl. 1–41 (1956).

[8] *R. Weinir* and *E. Nye*, Z. analyt. Chem. **161**, 432 (1958).

[9] *R. Přibil, Z. Roubal*, and *E. Svátek*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **18**, 43 (1953).

[10] *F. W. Haywood* and *A. A. R. Wood*, Metallurgical Analysis by Means of Spekker Photoelectric Absorptiometer. London: Hilger & Watts. 1957. p. 55.

Laboratoire de micro-analyse, Service de Chimie Biologique, Faculté de Médecine, Paris, 45, rue des Saints-Pères

Recherche qualitative d'azote sur la même prise que le dosage du carbone et de l'hydrogène

Par

Mme **E. Abramson**

(Reçu le 20 avril 1959)

Il nous arrive fréquemment de faire une analyse élémentaire sur des corps qui peuvent éventuellement contenir des traces d'azote, qui, le cas échéant doivent être dosées. Etant donné que nous ne disposons souvent que de 4 à 5 mg de substance, il n'est pas possible de faire une recherche qualitative d'azote sur une prise spéciale. On est donc obligé d'exécuter un dosage complet pour constater parfois l'absence de l'élément cherché.

Pour éviter cette difficulté, nous avons mis au point une méthode de recherche qualitative d'azote qui s'effectue sur la même prise et en même temps que le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Nous avons utilisé pour la recherche qualitative d'azote la réaction d'oxydation de la diphénylamine en solution sulfurique qui en présence de ions NO_3^- et NO_2^- passe à l'état de diphénylbenzidine et donne finalement un composé quinoïde coloré en bleu. A cet effet, on place entre les deux absorbeurs, pendant un dosage de carbone et d'hydrogène, un petit absorbeur, contenant de l'alumine saturée d'une solution sulfurique de diphénylamine*. La moindre trace d'azote se traduit par la formation d'un anneau bleu à l'endroit de l'entrée des gaz.

Par cette méthode on obtient un test qualitatif et en même temps un dosage correct du carbone.

---

* *Préparation du réactif.* Introduire 200 mg de diphénylamine Merck dans un tube à éssais, ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré, chauffer légèrement jusqu'à dissolution, compléter le volume à 20 ml. Verser la solution dans un mortier de 70 mm de diam. Ajouter par petites portions de l'alumine, pour obtenir une masse épaisse, ajouter pour terminer un peu de gel de silice. Détailler en fragments de 1,5 mm. Tamiser.

Dans notre laboratoire nous utilisons un absorbeur rempli de diphénylamine sulfurique sur substratum d'alumine, placé entre les deux absorbeurs pendant un dosage de carbone et d'hydrogène pour retenir les oxydes d'azote. Depuis la publication de la note sur la suppression du bioxyde de plomb[1] nous avons constaté que la grosseur des grains d'alumine jouait un rôle très important. Il faut utiliser l'alumine standardisée pour chromatographie, pour éviter une retention de CO_2.

Le remplissage de l'absorbeur est le suivant, dans le sens du courant gazeux: un tampon de laine de verre ultra-fine, une couche d'alumine saturée de diphénylamine de 60 mm, une couche de laine de verre, une couche d'anhydrone de 20 à 30 mm, une couche de laine de verre.

La réaction d'oxydation de la diphénylamine n'est pas spécifique pour les ions NO_2^- et NO_3^-, d'autres ions oxydants peuvent la provoquer, notamment les ions vanadate, molybdate, tungstate, chromate, etc. *H. A. Suter* et *Patricia Suter*[2] proposent une méthode permettant de rendre ce test sélectif en réduisant les ions génants par du sulfite de sodium. Etant donné que les corps que nous avons à analyser ne contiennent pas les ions perturbateurs cités plus haut, nous n'avons pas jugé nécessaire de modifier notre mode opératoire.

Résumé

Description d'une méthode, permettant la recherche qualitative d'azote, par la réaction d'oxydation de la diphénylamine, sur la même prise que le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zum qualitativen Nachweis von Stickstoff im Rahmen der C-H-Bestimmung wird beschrieben, das auf der Oxydation von Diphenylamin beruht.

Summary

Description of a method for the qualitative detection of nitrogen through the oxidation of diphenylamine with the same sample used for the determination of carbon and hydrogen.

Bibliographie

[1] *E. Abramson* et *A. Brochet*, Bull. soc. chim. France **1954**, 367.
[2] *H. A. Suter* et *P. Suter*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1136.

Department of Chemistry, Baylor University, Waco, Texas

A Simple Method for Obtaining Melting Points of Compounds Reacting with Moisture or Oxygen

By

A. G. Pinkus and P. G. Waldrep

With 1 Figure

(Received April 14, 1959)

In connection with some work on the reaction of phenols and phosphorus pentachloride[1], one of the problems encountered was that of obtaining reliable melting points of the products which reacted readily with moisture in the air to produce hydrogen chloride and other hydrolysis products. Even when a dry-box became available, this did not wholly solve the problem since practical difficulties are met when determining melting points in a dry-box[2]. The methods based upon removal of water from the compound before taking the melting point[3] are also not applicable to the present problem. In more recent work[4] on the determination of the melting points of some aryloxy halides, the finely powdered halide was transferred under light petroleum in a closed system to a capillary tube; the light petroleum was then removed under reduced pressure, and the tube was sealed before determining the melting point. The procedure described below appears to be much simpler and more convenient.

Experimental Part

The melting point capillary is filled in the dry-box in which the solid, whose melting point is to be determined, is prepared in an atmosphere of dry nitrogen. Fig. 1*a* shows the capillary tube pulled to the desired length from glass tubing having an inner diameter large enough for insertion of a cork. Narrower tubing may be used in the alternate method of closing the tube with a rubber cap as shown in Fig. 1*d*. A supply of these tubes may be kept in the dry-box ready for use.

The substance is powdered in the dry-box and introduced into the tube as shown in Fig. 1*b*. The small funnel facilitates introduction of

the powder and may be easily fashioned from glass tubing. After filling, the tube is closed with a tight fitting cork, Fig. 1*c*, or a rubber cap, Fig. 1*d*. The tube is then removed from the dry-box, and the powdered compound is worked down into the capillary, Fig. 1*e*, by the usual techniques such as scratching with a file, gentle tapping, etc. The capillary is then sealed, Fig. 1*f*, for determination of the melting point by conventional procedure. The sealed capillary tubes may conveniently be kept on file for future reference or checking. It is obvious that the

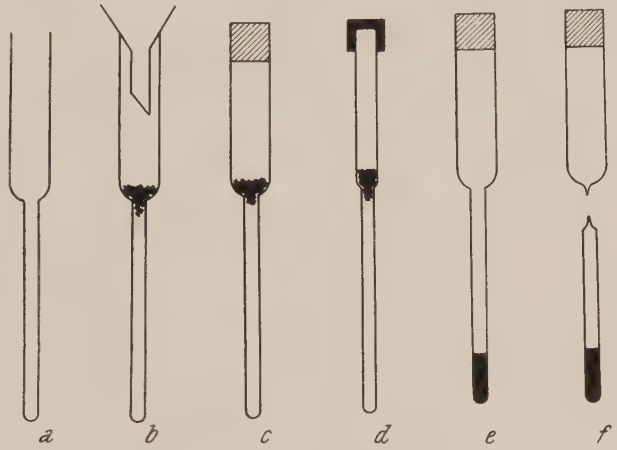

Fig. 1. Filling the Melting Point Capillary

procedure could likewise be used in semimicro molecular-weight determinations according to *Rast*[5] of compounds that react with moisture or oxygen.

Acknowledgement

The work described in this paper was performed under Research Grant No. CY-3753 from the Public Health Service, National Institutes of Health.

Summary

The melting point capillary is filled and closed in a dry-box and hereafter packed and fused shut outside the box.

Zusammenfassung

Die Schmelzpunktkapillare wird in einer mit trockenem Stickstoff gefüllten Kammer, in der die Substanz hergestellt wurde, gefüllt und vorläufig mit einem Kork oder einer Gummikappe verschlossen. Hernach wird außerhalb der Kammer die Substanz dicht gepackt und die Kapillare zugeschmolzen.

Résumé

Le capillaire à point de fusion est chargé à l'intérieur d'une chambre pleine d'azote sec à l'intérieur de laquelle la substance a été préparée puis il est préliminairement fermé avec un chapeau de liège ou de caoutchouc. La substance est ensuite tassée de façon serrée à l'extérieur de la chambre et le capillaire est scellé par fusion.

Literature

[1] *A. G. Pinkus, P. G. Waldrep,* and *P. H. Ko,* Paper presented at Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, San Antonio, Texas, December 4–6, 1958: J. Org. Chem., in press.

[2] *S. Y. Tyree,* J. Chem. Education **31**, 603 (1954).

[3] *A. Sekera* and *J. Pokorný,* Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 366; summary of other methods used for hygroscopic substances.

[4] *H. N. Rydon* and *B. L. Tonge,* J. Chem. Soc. London **1956**, 3043.

[5] *A. G. Pinkus* and *B. G. Barron,* J. Chem. Education **33**, 138 (1956).

Department of Analytical Chemistry and Clinic for Rheumatic Diseases, University, Lund, Sweden

Potentiometric Micro-Titration of Potassium

By

K. J. Karrman, Einar Bladh, and **Per-Olof Gedda**

With 1 Figure

(Received April 5, 1959)

Because of the negligible solubility of potassium tetraphenylborate, $K(Ph)_4B$, in water, the tetraphenylborate ion has often been used for the quantitative gravimetric determination of potassium. For the micro determination of potassium, there are given in the literature a number of volumetric methods which also make use of this low solubility. Thus *Spier*[1] has given a method in which the precipitated potassium tetraphenylborate is oxidized by a known quantity of ceric ammonium nitrate. The excess of ceric ion is titrated with a ferrous solution using ferroin as indicator. We have not been able to reproduce *Spier*'s surprisingly good values and moreover the fact that the tetraphenyl complex is oxidized to an undefined, intermediate state makes the method rather unattractive. *Rüdorff* and *Zannier*[2] and *Hahn*[3] have titrated $K(Ph)_4B$ in acetone/water mixtures with silver nitrate and used eosin and potassium chromate respectively as indicator. *Flaschka* and coworkers describe various titration methods such as ignition of $K(Ph)_4B$ and titration of the metaborate formed[4], reaction of $K(Ph)_4B$ with mercuric chloride in acetone solution in the presence of an excess of alkali and subsequent back titration with acid[5], titration of $K(Ph)_4B$ in acetone solution with perchloric acid dissolved in glacial acetic acid using crystal violet as indicator[6], titration of the free tetraphenylboric acid in the acetone/water mixture obtained after passing the $K(Ph)_4B$ solution through an anion exchanger. Finally *Crane*[8] has investigated the potentiometric titration of $K(Ph)_4B$ with silver nitrate, and *Kirsten*, *Berggren*, and *Nilsson*[9] the

potentiometric titration of potassium nitrate against sodium tetraphenylborate with a silver wire as an indicator electrode.

In this paper the potentiometric micro titration of potassium as potassium tetraphenylborate with silver nitrate has been investigated in water-acetone solutions.

Experimental

Electrode system. In order to test the method, the $K(Ph)_4B$ was dissolved in acetone and the solution diluted to 10 ml with water so that the acetone content became 50%. The titrant was a 0.05 or 0.01 *N* aqueous silver nitrate solution and was measured out partly with a 5 ml burette graduated to $^1/_{100}$ ml and partly with an Agla microburette.

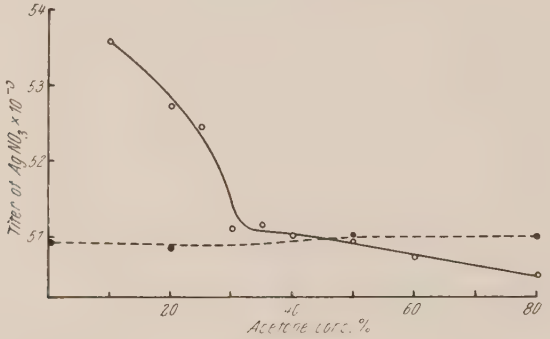

Fig. 1. Standardization of silver nitrate solution against potassium bromide (dashed line) and potassium tetraphenylborate (full line) in acetone-water solutions

A silver wire was used as an indicator electrode, and a silver wire in a 0.1-*N* silver nitrate solution as a reference electrode. An agar bridge containing sodium nitrate was used to connect the two electrode chambers. The voltage was measured with a vacuum tube voltmeter.

Influence of Acetone Concentration on the Titer. On standardization of silver nitrate against potassium bromide, a titer was obtained which varied negligibly with the acetone concentration of the solution (see dashed line in Fig. 1). On the other hand, when silver nitrate was titrated against potassium tetraphenylborate [5.192 mg $K(Ph)_4B$ in 10 ml acetone/water mixture], it was found that the titer depended considerably on the acetone concentration in the solution (full line in Fig. 1). Each point on the curve is a mean value of at least three determinations. However, with an acetone concentration of 45–50%, it is seen that, within the experimental limits of error, the same value of the normality of the silver nitrate solution is obtained against both $K(Ph)_4B$ and potassium bromide. For practical reasons, it is of course desirable to

use an acetone concentration at which the curve has as small a slope as possible, i. e. in the range 40–50% acetone.

Influence of Acetone Concentration on the Potential Jump. Since silver tetraphenylborate is more soluble in acetone than in water, the potential jump at the equivalence point is greater, the lower the acetone concentration of the solution is. Table I contains some values obtained on titrating 5.192 mg $K(Ph)_4B$ in 10 ml acetone/water mixture using 0.05 *N* silver nitrate. An Agla microburette was used.

Table I. Relation between potential jump and acetone concentration by titration of 5,192 mg $K(Ph)_4B$ in 10 ml solution

Vol.% acetone in solution	ml 0.05 N $AgNO_3$ at equivalence point	Potential jump in mV at the equivalence point on addition of 0.01 ml 0.05 N $AgNO_3$
10	0.271	320
20	0.275	290
40	0.284	200
60	0.286	145
80	0.287	85

Results

Table II shows some results obtained from the potentiometric titration of $K(Ph)_4B$ under the experimental conditions described above.

Table II. Titration of weighed amounts of $K(Ph)_4B$ in 10 ml 50 Vol.% acetone using 0.0100 *N* $AgNO_3$ (Agla microburette)

ml $AgNO_3$ solution	K calc. (mg)	K found (mg)
0.168	0.065	0.066
0.275	0.107	0.108
0.285	0.111	0.111
0.436	0.172	0.171
0.561	0.219	0.219
0.555	0.218	0.217
0.718	0.283	0.281

Table III. Titration of potassium as $K(Ph)_4B$ in 50 Vol.% acetone using 0.01022 *N* $AgNO_3$. Agla microburette

ml $AgNO_3$ solution	K calc. (mg)	K found (mg)
0.391	0.153	0.156
0.385	0.153	0.154
0.385	0.153	0.154
0.392	0.153	0.156
0.385	0.153	0.154
0.385	0.153	0.154

Some analyses of potassium have been performed in the following way. To 1 ml of an aqueous solution of potassium nitrate containing 0.153 mg K/ml was added 1 ml 1.2 *N* trichloracetic acid and thereafter 1 ml 3 *N* sodium acetate, the p_H of the solution thereby becoming ca. 4.5. Then 1 ml sodium tetraphenylborate ($1.9 \cdot 10^{-2}$ *N*) was added and the resultant solution allowed to stand for 1 h at 70° C. After centrifugation, the precipitate was filtered under pressure using a G 4 filter plate and

washed twice with 1 ml quartz-distilled water. The precipitate was then dissolved in 5 ml acetone and, after adding 5 ml water, titrated with 0.01 *N* silver nitrate. The results are given in Table III.

Summary

The potentiometric micro titration of potassium tetraphenylborate in acetone/water mixtures using a silver nitrate solution gives a sharper end-point than with indicators. The silver nitrate titer obtained against $K(Ph)_4B$ in acetone/water mixtures varies with the acetone concentration. This applies particularly for solutions which contain less than ca. 40 Vol.% acetone.

Zusammenfassung

Die potentiometrische Mikrotitration von Kaliumtetraphenylborat in Aceton-Wasser-Gemischen mit Silbernitrat gibt einen schärferen Endpunkt als bei Verwendung eines Indikators. Der Silbernitrattiter gegen $K(Ph)_4B$ in Aceton-Wasser-Gemischen variiert mit der Acetonkonzentration, besonders wenn der Acetongehalt der Lösungen geringer ist als 40 Vol.-%.

Résumé

Le microtitrage potentiométrique du tétraphénylborate de potassium dans des mélanges d'eau et d'acétone à l'aide d'une solution titrante de nitrate d'argent donne un point final de titrage plus net que les indicateurs. Le titre du nitrate d'argent déterminé à l'aide de $K(Ph)_4B$ dans des mélanges acétone-eau varie avec la concentration en acétone. Cette observation s'applique particulièrement aux solutions qui contiennent moins de 40% environ en volume d'acétone.

Literature

[1] *H. W. Spier*, Biochem. Z. **322**, 467 (1952).

[2] *W. Rüdorff* and *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **137**, 1 (1952).

[3] *F. L. Hahn*, Z. analyt. Chem. **145**, 97 (1955).

[4] *H. Flaschka, A. Holasek*, and *A. M. Amin*, Z. analyt. Chem. **138**, 161 (1953).

[5] *H. Flaschka, A. M. Amin*, and *A. Holasek*, Z. analyt. Chem. **138**, 241 (1953).

[6] *H. Flaschka*, Chemist-Analyst **44**, 60 (1955).

[7] *H. Flaschka* and *F. Sadek*, Chemist-Analyst **45**, 20 (1956).

[8] *F. E. Crane*, Analyt. Chemistry **28**, 1794 (1956).

[9] *W. J. Kirsten, A. Berggren*, and *K. Nilsson*, Analyt. Chemistry **30**, 237 (1958).

Department of Analytical Chemistry and Clinic for Rheumatic Diseases, University, Lund, Sweden

Turbidimetric Ultramicro Titration of Potassium

By

K. J. Karrman, Einar Bladh, and **Per-Olof Gedda**

With 6 Figures

(Received April 5, 1959)

We have already stated in a previous paper[1] the conditions for a potentiometric titration of potassium in the form of potassium tetraphenylborate with the aid of silver nitrate. This method, however, in addition to being rather tedious, is not sufficiently accurate for the determination of amounts of potassium lower than 100 μg. In the present paper a turbidimetric titration method for determination of potassium is described. By this method it is possible to determine potassium in amounts less than 10 μg with an accuracy of 1–2%. The method is based on the following procedure.

Sodium tetraphenylborate is added to the potassium sample and the precipitate of potassium tetraphenylborate thus formed is centrifuged. In order to determine the excess of tetraphenylborate after precipitation of potassium a carefully measured quantity of the clear solution above the precipitate is drawn up with a pipette and placed in a beaker in a photometer. The amount of tetraphenylborate is determined by titration with a quarternary ammonium salt, in this case cetyltrimethylammonium bromide in the following shortened to CTAB. A very sparingly soluble compound, cetyltrimethylammonium tetraphenylborate, is formed as a very finely divided suspension. The light absorption is read after each addition of titrant. Remarkably enough, the titration curve becomes $\int$-shaped, making possible an accurate indication of the equivalence point. The latter is determined graphically.

Description of Method

Reagents

1. *Sodium tetraphenylborate:* Stock solution: 0.25 g sodium tetraphenylborate is dissolved in 40 ml water. 1 g aluminum oxide is added and the

solution is shaken for 10 minutes. The following day it is filtered through a G 4 filter. 0.1 ml 20% sodium hydroxide solution is added. The volume of the solution is adjusted with water to 50 ml. (Concentration ca. 5 mg per ml).

2. *Cetyltrimethylammonium bromide:* Stock solution: 1.5 g dissolved in 100 ml water. Before use this is diluted 20 times. (Concentration: 0.75 mg/ml).

3. *Trichloroacetic acid:* 20 g to 100 ml water.

4. *Sodium acetate:* 25 g to 100 ml water.

5. *Potassium chloride* solutions containing 40, 100, 200, and 280 μg potassium per ml respectively.

Apparatus

Beckman B with titration accessories consisting of beaker with magnetic stirrer.

Burette: Agla micrometer burette.

Titration vessel: Round beaker 50 mm high and with inner diameter of 20 mm.

Pipettes: Weighed and checked Carlsberg pipettes: 0.2, 0.1, 0.05 ml.

Centrifuge: Micro centrifuge (3,800 revs/min).

Centrifuge tubes: Inner diameter: 5 mm, height: 40 mm.

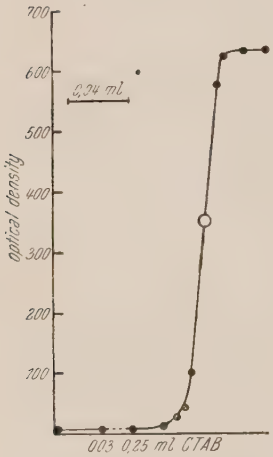

Fig. 1. Titration of 4 μg potassium

Determination of Pure Potassium Salt Solutions of Known Concentrations

0.1 ml potassium standard solution, 0.1 ml 20% trichloroacetic acid, 0.1 ml 25% sodium acetate, and 0.1 ml sodium tetraphenylborate (500 μg) are measured into a number of centrifuge tubes and mixed well with a thin glass rod. The total volume is thus 0.4 ml. (The p_H of the mixture is ca. 4, which is the most favourable for the precipitation of the sparingly soluble potassium compound.) A blank is prepared as above, but with 0.1 ml water instead of the potassium solution.

The tubes are allowed to stand for 20 minutes. Then the tubes are carefully taken up, and 0.2 ml (half the sample) is sucked up with a pipette and transferred to the titration beaker. To this 10 ml water are added, and the beaker is placed in the Beckman apparatus. The point of the Agla micro burette with the CTAB solution is dipped into the solution. A suitable wave length is chosen (see below). The shutter of the photoelectric cell is opened and the needle is adjusted by means of the slit to 100% transmission. The titrant is added in portions of 0.01 ml, and for each addition the reading is noted on the absorption scale. The relation between added volume and absorption is plotted in a diagram (see Fig. 1). The equivalence-point is reached when after

the deviation the curve begins to run horizontally. However, we have chosen a point lying midway on the steeply rising curve as equivalence-point, indicated with a circle in Fig. 1. This point can be fixed more accurately than the real equivalence-point.

Determination of Optimal Conditions

In Fig. 2 the titration curves around the equivalence-points are given for different wave lengths. In all cases the quantity of potassium is 4 μg. The ordinate indicates the extinction read on the Beckman instrument,

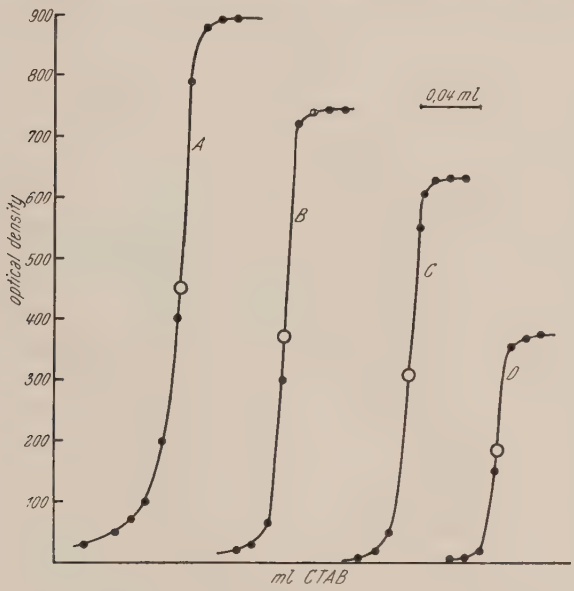

Fig. 2. Titration of 4 μg potassium at different wave lengths. Curve *A* 4000 Å, curve *B* 5000 Å, curve *C* 5700 Å and curve *D* 7000 Å

the abscissa the added quantity of titrant ($2.13 \cdot 10^{-3}$ *N* CTAB). As can be seen, the deviation becomes greatest with the use of the shortest wave length. This does not, however, signify that this wave length is the most suitable. This can be seen from Fig. 3, where the ordinate represents the absorption at the end of titration when, as can be seen in Fig. 2, the curve runs quite horizontally. The abscissa gives the wave lengths used. We have chosen here two extreme curves, i. e. the blank curve, which must, of course, always be known, and that for 28 μg potassium, the largest quantity of potassium we have investigated to date. In order to obtain the greatest possible accuracy, the extinction after the conclusion of titration ought to lie within the area 0.2–0.7[2]. The broken lines in Fig. 3 show that one should work between 5300 Å

and 6100 Å. We have chosen as the most suitable wave length 5700 Å, which constitutes the mean between these two figures. We have also verified this choice by titrating different quantities of potassium at wave lengths of 4000, 5000, 5700, and 7000 Å. In Fig. 4 the ordinate gives the amount of potassium in the sample and the abscissa the difference in the quantity of CTAB solution used in titrating the blank and the sample in question. As can be seen in Fig. 4, the points lie smoothly along a straight line through the origin, when the wave length is 5700. With other wave lengths the points are more scattered, especially at 7000 Å (Fig. 5). *Schall*[3] has used CTAB for the titration of potassium in quantities of 10–100 mg. The end-point has been visually indicated by bromophenol blue. The aim of our original experiments was to make use of this colour change photometrically for the determination of the equivalence-point. We soon found, however, that with the extremely small quantities of potassium we wished to determine (2000–3000 times smaller than *Schall*'s) no colour change could be observed in the presence of bromophenol blue. On the other hand we found, quite unexpectedly, that at the equivalence point a large deviation in the extinction was obtained. This deviation depends on the formation of the sparingly soluble cetyltrimethylammonium tetraphenylborate as a finely divided suspension. It is the formation of this suspension and not the presence of the indicator which gives rise to the deviation. Therefore, in our experiments no indicator has been used.

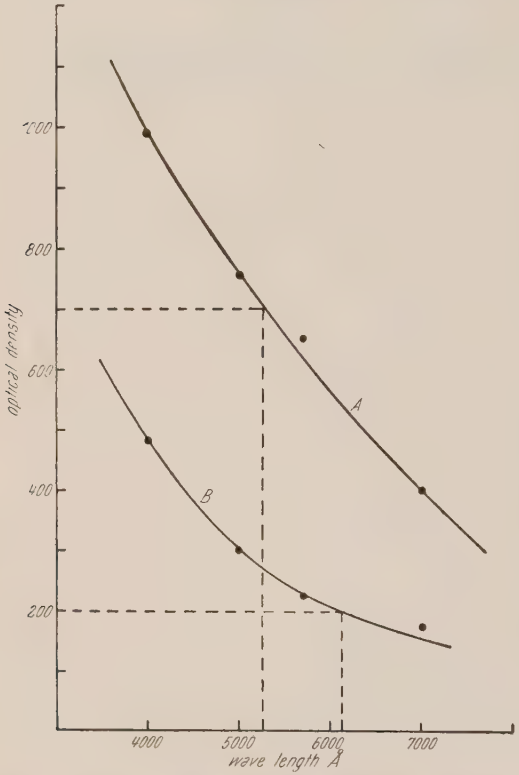

Fig. 3. Selection of the most suitable wavelength. Abscissa the wavelength used and ordinate the optical density at the end of the titration. Curve *A* sample without potassium (blank), cuve *B* sample with 28 μg potassium

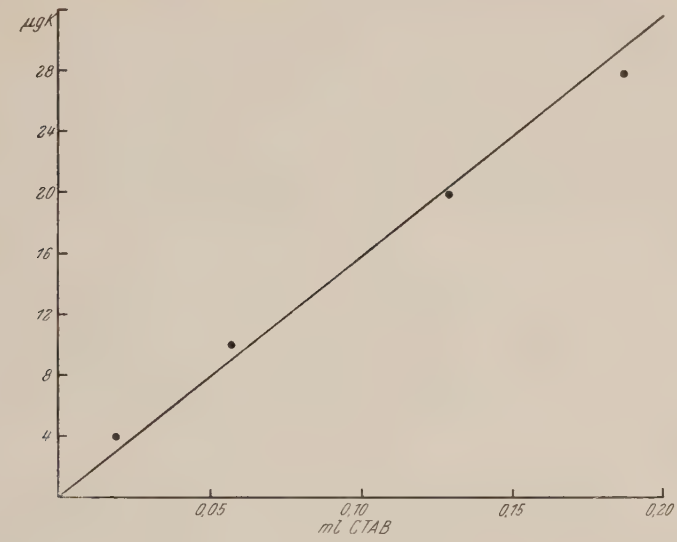

Fig. 4. Calibration curve at 5700 Å. Ordinate the amount of potassium in μg, abscissa the amount of CTAB solution (difference between the amount CTAB consumed by the blank and by the sample in question)

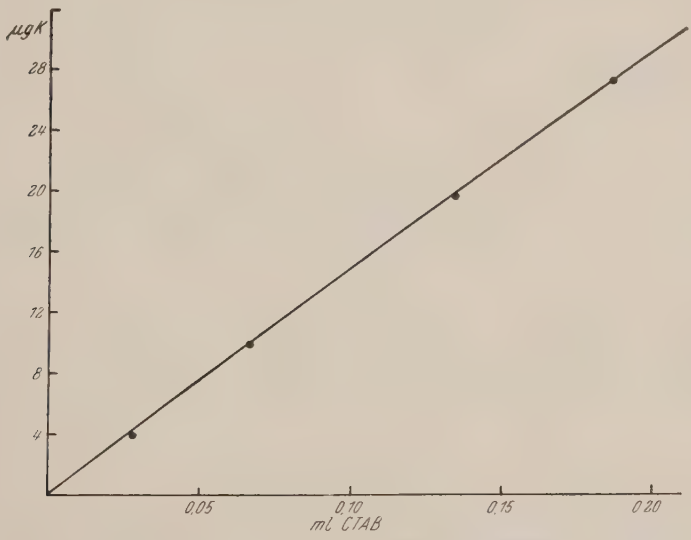

Fig. 5. Calibration curve at 7000 Å. Ordinate and abscissa as in Fig. 4

In order to show the reproducibility of the method, we have tabulated the used quantities of CTAB both for the blank and for samples with varying quantities of potassium in Table I. In each case 4 parallel experiments have been carried out.

Table I

Potassium in μg	ml CTAB solution				Mean value
0 (Blank)	0.328	0.331	0.327	0.327	0.328
4	0.299	0.301	0.299	0.300	0.300
10	0.261	0.263	0.262	0.264	0.262
20	0.194	0.198	0.193	0.195	0.195
28	0.144	0.144	0.144	0.145	0.144

Table II. The relation between CTAB solution and potassium quantities, derived from Table I, column 1 and 6

μg potassium	ml CTAB solution
4	0.328 — 0.300 = 0.028
10	0.328 — 0.262 = 0.066
20	0.328 — 0.195 = 0.133
28	0.328 — 0.144 = 0.184

Determination of Potassium in Serum

Only a small number of preliminary determinations have been carried out.

Method: To 0.2 ml serum, measured with a micrometer syringe, 0.2 ml trichloroacetic acid (20%) is added and centrifuged. As in the determination of pure potassium solutions, 0.1 ml 20% sodium acetate and 0.1 ml sodium tetraphenylborate solution are added to 0.2 ml of the clear solution after centrifugation as above. The blank and the serum sample are then treated in exactly the same way as before. Wave length used 5700 Å.

Table III. Determination of potassium content in 0.2 ml blood serum in μg/ml

Serum number	Determinations				Mean value
	1	2	3	4	
I	174	174	174	175	174
II	166	167	167	168	167
III	178	178	178	178	178
IV	170	170	171	170	170
V	204	205	205	205	205

Discussion

The titration curve on which this method is based differs completely in appearance from existing turbidimetric curves. The fact that the curve runs practically horizontally until ca. 95% of the calculated amount of titrant is added is very remarkable. This favourable shape of the curve, however, is obtained only when CTAB solution is used as titrant. On the other hand, if one has in the beaker the quarternary salt and in the burette the tetraphenylborate compound, but with the conditions other-

wise unchanged, the curve presents a different appearance (see Fig. 6). Thus around the equivalence-point a sedimentation of the suspension is obtained, causing the curve to fall steeply. On titration in the usual way, i. e. with CTAB solution in the burette and tetraphenylborate in the beaker, but with the exclusion of either the trichloroacetic acid or the sodium acetate, curves are obtained which deviate little from those obtained by the normal procedure. If, on the other hand, both trichloroacetic acid and sodium acetate are omitted, such a small, indistinct deviation is obtained around the equivalence point that the curve is quite useless for titrimetric determinations. It can thus be stated that the buffer employed is of decisive importance for the obtaining of analytically useful titrimetric curves.

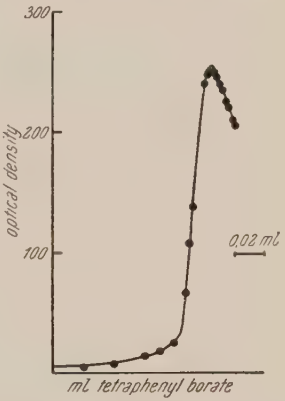

Fig. 6. "Reversed" titration, i. e. CTAB in the beaker, sodium tetraphenylborate in the burette.

Summary

A method has been worked out for the determination of ultramicro quantities of potassium. The potassium is precipitated with sodium tetraphenylborate and the excess of the reagent is determined by turbidimetric titration with cetyltrimethylammonium bromide.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung von Ultramikromengen Kalium wurde ausgearbeitet. Dieses wird mit Natriumtetraphenylborat gefällt und der Überschuß des Fällungsmittels durch turbidimetrische Titration mit Cetyltrimethylammoniumbromid bestimmt.

Résumé

Mise au point d'une méthode pour le dosage d'ultramicroquantités de potassium. Le potassium est précipité par le tétraphénylborate de sodium et l'excès de réactif est dosé par titrage turbidimétrique avec le bromure de cétyltriméthylammonium.

Literature

[1] *K. J. Karrman, Einar Bladh,* and *Per-Olof Gedda,* Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 775.

[2] e. g. *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell,* Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd edition, p. 632.

[3] *E. D. Schall,* Analytical Chemistry **29**, 1044 (1957).

Laboratoire de micro-analyse, Service de Chimie Biologique, Faculté de Médecine, Paris, 45, rue des Saints-Pères

Sur le microdosage de traces d'azote dans les substances organiques par la méthode modifiée de Pregl-Dumas

Par

Mme **E. Abramson** et Mme **J. Laurent**

Avec 2 figures

(Reçu le 20 avril 1959)

Cette étude a été entreprise pour résoudre un problème qui nous est souvent posé: le dosage de traces d'azote dans des substances organiques sur des quantités comprises entre 1 et 2 mg. Dans ces conditions, les pesées peuvent être effectuées sur des microbalances au $^1/_{1000}{}^{e}$, mais en raison du faible dégagement de gaz, il n'est pas possible d'utiliser les micro-azotomètres d'un volume de 1,5 ou 2 ml dont on se sert d'habitude.

Nombreux sont les auteurs qui ont décrit des ultramicrodosages par la méthode de Kjeldahl[1–5]. Moins nombreuses sont les études consacrées aux dosages d'après Pregl-Dumas.

W. Kirsten et *B. Wallberg-Olausson*[6] mettent au point une ultramicrométhode de dosage d'après Pregl-Dumas et *Kirsten* utilise à cet effet 2 ultramicro-azotomètres réunis par une cuve commune contenant du mercure[7]. De leur côté, *J. A. Kuck* et *Patricia L. Altieri*[8] décrivent un petit azotomètre d'un volume de 0,2 ml, gradué en microlitres. Cet appareil est d'une grande fragilité et d'un maniement délicat.

Ultramicro-azotomètre

Nous avons fait construire un petit azotomètre d'un volume de 0,25 ml, d'une conception très simple* (Fig. 1).

La tige, graduée en microlitres, a une longueur de 160 mm. Son diamètre extérieur est de 5 mm, le diamètre intérieur étant de 1,2 mm.

* Etablissements Amate, 40, rue de la Montagne Ste Geneviève, Paris 5e.

Nous avons essayé d'utiliser des tiges d'un diamètre intérieur de 0,8 à 0,9 mm, mais alors les bulles de gaz restaient accrochées le long de leur parcours, sans atteindre le sommet de la tige graduée.

Pour éviter les erreurs du parallaxe, les traits indiquant les 100e de ml embrassent toute la section du tube. Il faut laisser une partie non graduée de 50 mm entre la division indiquant 0,25 ml et la base de la tige.

La partie supérieure du réservoir *A* a une forme conique, ce qui empêche l'arrêt des bulles gazeuses. La branche latérale conduisant au tube à combustion doit avoir un diamètre intérieur très régulier de 0,6 à 0,7 mm. Elle se termine en biseau et débouche sous le mercure au milieu du réservoir. Cette construction permet une ascension des bulles gazeuses au centre de la tige graduée.

L'entonnoir supérieur d'une forme cylindrique a une hauteur de 50 mm et un diamètre de 20 mm.

La forme classique de la poire contenant la potasse a été modifiée pour faciliter la lecture du niveau gazeux en fin d'analyse (Fig. 2).

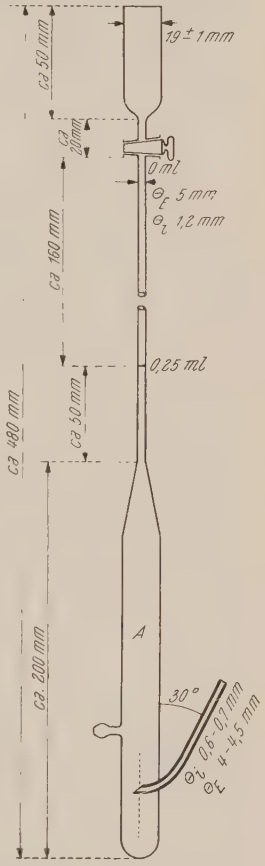

Fig. 1

Fours à combustion

Nous utilisons un appareil à combustion de Hoesli* qui comprend deux manchons chauffants: un four fixe d'une longueur de 160 mm chauffé à 700° et un petit four mobile de 60 mm, chauffé à 750—800° qui est ouvrable et escamotable. Il se déplace automatiquement d'un mouvement uniforme, dont la vitesse est réglable. On peut également le déplacer à la main, si on désire conduire une combustion dans des conditions définies.

Tubes à combustion et leur remplissage

Le tube à combustion est en quartz transparent d'une longueur de 500 mm. Son diamètre intérieur est de 8 à 9 mm. Il est muni en aval d'une allonge de 40 mm de long et de 4 mm de diamètre exterieur, en amont il porte une tubulure latérale, servant à l'arrivée du gaz carbonique.

* Etablissements Hoesli, Bischofszell, Suisse.

La couche de cuivre réduit du remplissage fixe a une longueur de 70 à 80 mm. Elle est placée entre deux couches d'oxyde de cuivre précalciné.

Le remplissage mobile est remplacé par deux nacelles de porcelaine d'une longueur de 20 mm. L'une contient de l'oxyde de cobalt, renouvelé au début d'une série d'analyses. Elle est placée à une distance de 10 à 20 mm du remplissage fixe. La deuxième contient la substance à analyser recouverte d'oxyde de cobalt.

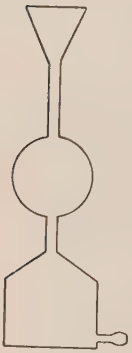

Fig. 2

Nous avons remplacé le mélange oxyde de cuivre-chromate de plomb employé par *Gysel*[9] par de l'oxyde de cobalt qui est un catalyseur d'oxydation très énergique[10]. Nous avons souvent à analyser des corps fortement réducteurs qui donnaient à l'analyse des valeurs trop faibles en azote. Depuis que nous employons l'oxyde de cobalt, comme oxydant, nous obtenons des résultats absolument conformes à la théorie.

Lessive de potasse à 50%

La mesure exacte de petits volumes d'azote exige que la potasse audessus de laquelle le gaz est recueilli soit transparente et exempte de mousse.

Nous avons abandonné le mode de préparation de *Pregl*[11] qui ajoute à la solution de potasse de l'hydrate de baryum. La solution parfaitement limpide après filtration se trouble au bout de 3 ou 4 analyses et devient de ce fait inutilisable.

Nous obtenons une lessive de potasse parfaitement limpide et exempte de mousse en procédant de la façon suivante: Dissoudre 500 g de potasse pure en pastilles dans un ballon de 1 litre contenant 500 ml d'eau distillée, bien agiter jusqu'à dissolution complète. Placer le ballon pour une heure soit au bain-marie, soit à l'étuve à 100°. Laisser déposer pendant 24 heures et filtrer sur un filtre sec trois fois. Cette solution reste limpide durant une vingtaine d'analyses. Il faut la renouveler quand les micro-bulles ne se forment plus dans le réservoir inférieur.

Générateur d'anhydride carbonique

Les volumes d'azote que nous avons à mesurer sont souvent de l'ordre de $10 \cdot 10^{-3}$ à $15 \cdot 10^{-3}$ ml, il est donc nécessaire d'apporter une attention spéciale à la pureté de l'anhydride carbonique utilisé pendant la combustion. Nous avons recours à la neige carbonique qui nous fournit de l'acide carbonique. Les micro-bulles que nous obtenons après une purge du générateur de 24 heures sont à peine visibles, toutefois nous n'arrivons pas à obtenir des essais à blanc inférieurs à $8 \cdot 10^{-3}$ ml.

Nous employons la même quantité d'acide carbonique pour effectuer une analyse que celle qui s'est dégagée pendant l'essai à blanc.

Certains auteurs utilisent un gazomètre qui leur permet de mésurer le volume de gaz dégagé[12]. Nous obtenons des essais à blanc reproductibles en plaçant entre le générateur et le tube à combustion un compte-bulles calibré permettant le contrôle du débit gazeux à chaque instant[13].

Nous n'avons pas encore expérimenté le générateur d'acide carbonique décrit par *Konovalov*[14] qui nous permettrait peut-être de supprimer l'essai à blanc.

Mode opératoire

Peser la substance dans une nacelle de porcelaine de 20 mm de long et 5 mm de large, la recouvrir d'oxyde de cobalt[15], ouvrir le tube à combustion, introduire une première nacelle contenant de l'oxyde de cobalt qui est placée à une distance de 20 mm du four fixe et la faire suivre de la nacelle contenant la substance à analyser. Boucher le tube à combustion et procéder à sa purge en mettant le robinet à trois voies reliant le tube à combustion à l'azotomètre, en communication avec l'extérieur. La vitesse du débit, mésuré au compte-bulles, est de 15 ml/mn. Le tube est purgé au bout de trois minutes, soit après le passage de 45 ml d'acide carbonique. On relie le tube à l'azotomètre, laisse les microbulles monter pendant une minute et chasse les impuretés amassées sous le robinet. On règle la vitesse de dégagement de l'acide carbonique à 2 bulles/seconde et on commence la combustion en plaçant le petit four à 20 mm derrière la nacelle contenant la substance et en le faisant avancer automatiquement. La combustion dure 5 minutes.

L'acide carbonique passe pendant toute la durée de la combustion. Les micro-bulles apparaissent au bout de 3 à 5 minutes, suivant la teneur en azote de l'échantillon analysé. On met le robinet à trois voies en relation avec l'extérieur et pendant que le niveau de potasse se stabilise, on introduit dans le tube à combustion la nacelle contenant l'analyse suivante.

Pour plus de securité, nous faisons précéder une série d'analyses par la combustion d'une substance non azotée (acide salicylique) et nous prenons comme correction de l'essai à blanc le volume d'acide carbonique dégagé.

Ce volume reste constant pendant toute la durée d'une série d'analyses. Nous avons pu le vérifier en faisant un essais à blanc au début et à la fin d'une journée de travail. Cette valeur peut varier avec une nouvelle charge de la bouteille de Dewar. Généralement elle est comprise entre $8 \cdot 10^{-3}$ et $12 \cdot 10^{-3}$ ml.

Il arrive parfois que, malgré toute l'attention apportée à la vitesse du débit gazeux, une bulle gazeuse reste accrochée le long de la tige

graduée et empêche l'ascension des autres bulles. Dans ce cas, il faut continuer la combustion jusqu'à apparition de microbulles. A ce moment, remplir l'entonnoir supérieur de potasse et faire descendre toute la masse gazeuse qui se rassemble au sommet du réservoir inférieur. Pour lire le volume gazeux, on fait monter le gaz et la lecture s'effectue entre deux divisions de la tige graduée. Pour faciliter cette lecture, on commence par compter les centaines de ml et on termine par la lecture des microlitres.

D'ailleurs pour pouvoir lire avec précision le faible volume de gaz dégagé pendant les essais à blanc, on procède de la même façon.

Le petit azotomètre nous rend de grands services pour le dosage d'azote dans des substances à faible teneur d'azote et dont nous ne disposons que de 1 à 2 mg.

Les résultats que nous obtenons s'écartent de la théorie de 0,1 à 0,2%.

Résumé

Description d'un petit micro-azotomètre d'un volume de 0,25 ml, divisé en microlitres, permettant le dosage de traces d'azote.

Mise au point d'une technique de dosage rapide d'azote sur 1 à 2 mg de substance d'après une méthode modifiée de Pregl-Dumas.

Zusammenfassung

Ein kleines Mikroazotometer für die Messung von 0,25 ml wird beschrieben. Es ist mit einer Mikroliterteilung versehen und ermöglicht die Bestimmung von Stickstoffspuren. Ein modifiziertes Verfahren nach Pregl-Dumas zur raschen Bestimmung des Stickstoffs in 1 bis 2 mg Substanz wird angegeben.

Summary

Description of a small micro azotometer, capacity 0.25 ml, divided into microliters, allowing the determination of traces of nitrogen.

Attention is focused on a technique for the rapid determination of nitrogen in a sample weighing 1 to 2 mg according to a modification of the Pregl-Dumas method.

Bibliographie

[1] *K. Linderstrøm-Lang* et *H. Holter*, Z. physiol. Chem. **220**, 5 (1933).

[2] *E. Tompkins* et *P. L. Kirk*, J. Biol. Chem. **142**, 447 (1942).

[3] *J. A. Kuck, A. Kingsley, D. Kinsey, F. Sheehan* et *G. F. Swigert*, Analyt. Chemistry **22**, 604 (1950).

[4] *B. Grunbaum, F. L. Schaffer* et *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **24**, 1487 (1952).

[5] *J. P. Dixon*, Analyt. Chim. Acta **13**, 12 (1955).

[6] *W. Kirsten* et *B. Wallberg-Olausson*, Analyt. Chemistry **23**, 927 (1951).

[7] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 840.
[8] *J. A. Kuck* et *Patricia L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 17.
[9] *H. Gysel*, Helv. Chim. Acta **22**, 1088 (1939).
[10] *M. Večeřa*, *D. Šnobl* et *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.
[11] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1930. p. 108.
[12] *J. B. Niederl* et *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis. New York: Wiley. 1938.
[13] *A. Dirscherl*, *W. Padowetz* et *H. Wagner*, Mikrochem. **38**, 271 (1951).
[14] *A. Konovalov*, Ind. chim. Belge, T. XVI, N° 5 (1951).
[15] *Keiichiro Hozumi* et *Sachiko Amako*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 230.

Department of Chemistry, Banares Hindu University, Banaras

Turbidimetric Micro-Determination of Molybdenum with Ethylenediamine Dihydrochloride

(Short communication)

By

G. S. Deshmukh, S. V. Tatwawadi, and **M. S. Vaikuntam**

(Received April 21, 1959)

Among the numberous reagents employed for the micro and semimicro determination of molybdenum, the use of the well-known chelating base ethylenediamine[3] has not so far been reported in the literature[1,2]. Preliminary observations showed the development of a fine white turbidity in a p_H range 3–6 when a solution of ethylenediamine dihydrochloride is added to that of ammonium molybdate in presence of ethanol. The opalescence thus produced apparently increased with the concentration of molybdenum. A systematic investigation was therefore undertaken wherein aliquots of an aqueous solution of ethylenediamine dihydrochloride (conc. range 0.5 *M* to 0.005 *M*) were mixed with known amounts (0.1–3 ml of 0.0002 *M* to 0.005 *M*) of ammonium molybdate solution and diluted to 5 ml with ethanol. The turbidity appeared almost immediately but its full development required about 10 minutes. After this time interval the extinction was measured with a Hilger Spekker Absorptiometer, Model H 760, using a violet filter having maximum transmission at 430 nm. The extinction was found to be linearly proportional to the concentration of Mo(VI) within a range of 5–100 p. p. m. Using this calibration curve small amounts of molybdenum ($\simeq$ 5 p. p. m.) in an unknown sample could be determined within limits of experimental error, when an excess of ethylenediamine dihydrochloride was added to the sample in presence of an overall 80% of ethanol. Most of the commonly occurring anions

had little influence on the reaction, and only those cations which either formed complexes with molybdenum or were precipitated as basic salts interfered in the above turbidimetric determination.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. *S. S. Joshi*, D. Sc., for his kind interest and for providing facilities for the work.

References

[1] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. Second edition. New York: Interscience Publishers, Inc. 1950.

[2] *F. D. Snell* and *C. T. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis. Vol. II, 3rd Edition. New York: D. Van Nostrand Co., Inc. 1954.

[3] Chemistry of the Coordination Compounds. Ed. Bailar, J. C., A. C. S. Monograph Series, 1956.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The 3rd Symposium on Gas Chromatography

Organised by the Society for Analytical Chemistry and the Gas Chromatography Discussion Group under the auspices of the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum will be held at the Assembly Rooms, Edinburgh, on 8th to 10th June, 1960, inclusive.

The papers presented will be in a similar form to those presented at the 2nd Symposium on Gas Chromatography held in Amsterdam and will be classified under three headings:

1. Theory.
2. Apparatus and Techniques.
3. Applications.

Those papers concerning the application of the technique must have some novel feature to warrant their inclusion in the programme. Authors who wish to submit papers must forward an abstract (250 words) to the Secretary by 31st October, 1959. Abstracts received after this date cannot be considered for inclusion.

Papers to be read will be chosen by an editorial committee and the authors will be informed before 14th November, 1959.

Those wishing to attend the Symposium should apply to the Secretary for registration forms which will be sent as soon as they are available. The fee for the Symposium and receptions will be about £ 4.

Secretary: *L. Brealey*, Esq., Boots Pure Drug Co. Ltd., Standards Department, Station Street, Nottingham.

The Society for Analytical Chemistry

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry and the Mid-Southern Counties Section of the Royal Institute of Chemistry and the South Wales Section of the Society of Chemical Industry was held at 7.45 p. m. on Wednesday, April 8th, 1959, at the Cathedral Hotel, Salisbury. The Chair was taken by the Chairman of the South Wales Section of the Society of Chemical Industry, Mr. *P. J. C. Haywood*, B. Sc., F. R. I. C.

The meeting was preceded by a visit to the works of Tintometer Ltd.

The following paper was presented and discussed:

"Advantages and Disadvantages of Visual Colorimetry", by *G. J. Chamberlin* (Tintometer Ltd.).

Mr. *Chamberlin* began by defining colour as a sensation which depends for its recognition on three factors, one, a source radiating energy within

the visible spectrum, second, an eye to receive the energy and transmit signals to the brain, and third a brain to interpret these signals. Colour is three-dimensional the first being hue, which describes the dominant wavelength of the radiation, the second is saturation or intensity, and the third is brightness which is the total amount of energy available. To define colour, all these three must be specified.

In colorimetry, saturation is the chief variable, and most measurements in analysis are of this factor.

Mr. *Chamberlin* then discussed visual and electric colorimeters and their advantages and disadvantages. Many striking demonstrations were included in the talk.

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, May 6th, 1959, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the President, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The subject of the meeting was "The Design of Experiments in Analytical Chemistry", and the following papers were presented and discussed:

"The Fundamental Principles of Modern Experimental Design", by *E. C. Wood*, B. Sc., Ph. D., A. R. C. S., F. R. I. C. (Clarence House, 6 Clarence Road, Norwich).

The necessity was stressed of replication to provide an estimate of error, and of randomisation to validate that estimate. The merits of factorial as opposed to classical designs were discussed and illustrated by reference to published analytical investigations. Modern techniques of experimental design were briefly dealt with.

"Statistics in Standardising Chemical Methods", by *W. C. Wake*, M. Sc., Ph. D., F. I. R. I., F. R. I. C. (The Research Association of British Rubber Manufacturers, Shawbury, Shrewsbury).

Statistical methods are of value, not only in biological experimentation where the variability is large, but also in ordinary analytical work particularly when working as a committee to draw standards. In such work simple experimental designs are required involving a number of laboratories. The designs used must be balanced but need not involve all participating laboratories analysing every sample. A most important point is the avoidance of judgements based on the agreement of duplicate analyses which have been worked through together. Duplicated determinations are rarely, if ever, independent and give a falsely optimistic view of the variability, a view which conflicts with the variation obtained between one laboratory and another. Analytical results illustrating these points were drawn from co-operative experiments performed by B. S. I. Sub-Committee RUC/10/5, dealing with chemical methods for testing rubber.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Microchemistry Group and the Western Section of the Society for Analytical Chemistry, the South Wales Section of the Royal Institute of Chemistry, and the University College of Swansea Chemical Society, was held at 6.30 p. m. on Friday, May 8th, 1959, in the University College of Swansea. The Chair was taken by the President of the Society for Analytical Chemistry, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The subject of the meeting was "Rock and Mineral Analysis and Geochemical Prospecting" and the following papers were presented and discussed:

"Modern Methods of Silicate Rock Analysis", by *R. A. Chalmers*, B. Sc., Ph. D. (Chemistry Department, University of Aberdeen).

The classical methods of rock analysis were tedious and time-consuming, and of adequate accuracy only when applied by experts. The development of modern instrumental techniques and micro-analytical methods, together with a more realistic appraisal of the accuracy desired and attainable in rock analysis, has led to the widespread use of rapid methods of analysis based mainly on spectrophotometry and flame photometry. It was suggested that the ideal was to apply microchemical methods to replicate aliquots of solutions obtained from macro-samples; in this way sampling error was minimised, while the precision of the methods was retained.

"Modern Trends in Geochemical Analysis", by *E. A. Vincent*, M. A., B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Department of Geology and Mineralogy, University of Oxford).

The present status is considered of various chemical and physical methods of analysis which may be applied to small samples of materials of geochemical interest.

For the accurate determination of major constituents in a small mineral sample classical microchemical methods (gravimetric, volumetric and colorimetric) are probably still the best. Emission spectrography using the D. C. arc is a valuable semi-quantitative to quantitative method for many trace and minor elements; X-ray fluorescence spectrography is very promising but not yet widely applied to geological materials. Important contributions to geochemistry have already resulted from the application of the very sensitive, precise, and accurate nuclear methods of neutron activation and isotope dilution; this latter method is being widely applied in geological age determination by the K/A and Rb/Sr methods.

"Geochemical Prospecting", by *J. S. Webb*, Ph. D., A. R. S. M., M. I. M. M. (Department of Geology, Imperial College of Science and Technology, London S. W. 7.)

Geochemical methods of prospecting are based on the detection of anomalies in the natural distribution patterns of trace elements in the vicinity of concealed mineral deposits. Abnormal concentrations of the ore metals or associated elements may occur in the rock, soil, vegetation, water or alluvium in the mineralized area. The geochemical anomalies are detected in these materials by rapid methods of trace analysis giving a high productivity combined with adequate sensitivity and accuracy. Systematic geochemical prospecting is a relatively recent addition to exploration technique. Geochemical soil surveys, however, are fast becoming conventional prospecting practice, and there is a growing interest in the development of methods for regional mineral reconnaissance.

The meeting was preceded at 2 p. m. by a visit to the B. P. Refinery, Llandarcy.

Groupe de la Chimie Analytique

Séance du 9 avril 1959

1° Le résultat des élections est communiqué. La composition du Bureau du Groupe de la Chimie Analytique devient la suivante:

Président: M. *Cl. Duval.*

Vice-Présidents: M. *G. Charlot,* M. *J. Navarro,* M. *L. Roger.*

Secrétaire: Melle. *M. Harmelin.*

Membres du Conseil: Melle. *S. Courtecuisse,* MM. *J. Bureau, G. Igolen, E. Jaudon, E. Loeuille, C. Long, H. Maitre-Devallon, J. Marteret, R. Meraux, N. Mevel, R. Millet, R. Rigot, Ch. De Rohden, I. Voinovitch.*

2° M. *J. P. Wolff* traite de « Quelques exemples d'applications analytiques de la Spectrophotométrie U. V. dans l'industrie des peintures et vernis».

Le conférencier a choisi de se limiter à l'étude détaillée de quelques cas particuliers.

1° Par spectrophotométrie U. V. il est possible de déceler en moins de dix minutes de petites quantités d'hydrocarbures aromatiques dans les essences de térébenthine.

2° Détermination de la teneur en solvants aromatiques d'un mélange de white-spirit et de térébenthine (absorption à 255 et 265 nm). La méthode peut être étendue aux mélanges contenant de la décaline.

3° On peut identifier et doser tous les acides polyinsaturés conjugués, les acides 9—11 linoléique, éléostéarique, isanique et résinique ayant des spectres caractéristiques connus (le seuil d'identification varie de 1 à 5% selon les acides).

Il est possible d'étendre la méthode à tous les acides polyinsaturés par isomérisation alcaline qui transforme les acides polyinsaturés non conjugués en conjugués (méthode non applicable aux huiles contenant des acides gras à plus de trois doubles liaisons, ou riches en dérivés trans.

4° Dosage de traces d'hydroquinone (0,005%) dans l'acrylate de méthyle après séparation de l'acrylate et de l'hydroquinone par chromatographie.

Séance du jeudi 14 mai 1959

La séance est ouverte à 17.35 h, sous la présidence de Mr. *Clément Duval,* président du Groupe de la Chimie Analytique.

En quelques mots celui-ci remercie l'assistance de l'avoir porté pour la 2me fois à la présidence.

Deux nouveaux membres demandent à faire partie du Groupe:

Mr. *Robert Dubois,* Expert-Chimiste (Laboratoire Dubois) présenté par MM. *L. Roger* et *J. Navarro.*

Mr. *Jean-Pierre Wolff,* Expert-Chimiste (Laboratoire Wolff) présenté par MM. *Cl. Duval* et *L. Roger.*

Mr. *Cl. Duval* fait part de l'élection à l'Académie de Mr. *J. Lecomte* et présente les félicitations. Les deux votes proposés au cours de la réunion du bureau du 11 mai sont ratifiés par les membres présents: Mr. *Bureau* est élu comme Vice-Président et Mr. *Lecomte* comme membre du conseil.

Trois mémoires ont été reçus pour le concours à l'attribution du prix de Chimie Analytique proposés par MM. *R. Jensen, J. Migeon* et *L. Deibner* et *P. Bénard.* Le vote aura lieu le lundi 8 juin.

Annonce de la conférence de Mr. le Professeur *G. Duyckaerts,* de l'Université de Liège, sur le sujet: «Les répercussions des développements nucléaires sur l'analyse chimique». A l'issue de cette conférence, le 11 juin 1959, une réception sera offerte aux membres du Groupe dans l'un des salons de la Maison de la Chimie, par la Société des Amis de la Maison de la Chimie.

Annonce du programme des journées de Chimie Analytique Organique.

Ensuite, le Président expose ses «Etudes thermogravimétriques des étalons analytiques» avec soixante courbes projetées à l'écran et relatives aux corps suivants:

Carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium, acétate de sodium, sel de Seignette, oxalate d'ammonium, hydrogénophtalate de potassium, carbonate de lithium, borax, phosphate disodique, phosphate trisodique, chlorure de baryum, bichromate de potassium, acide citrique, acétate d'ammonium, carbonate de baryum, hydroxyde de baryum, nitrate de baryum, acide borique, chlorure d'ammonium, anhydride arsénieux, sulfate de cadmium, phosphate diammonique, alun de potassium, tungstate de sodium, permanganate de potassium, sulfate de cérium-IV, iodure de potassium, bromate de potassium, oxalate de sodium, pyrophosphate de sodium, sulfate d'aluminium, paramolybdate d'ammonium, citrate de sodium acide d-tartrique, hydroxyde de sodium, thiosulfate de sodium émétique, chlorure d'étain-II, acide oxalique, nitrate d'argent, sulfate de cuivre, nitrate de bismuth, acide iodique, chlorate de potassium, métavanadate d'ammonium, acide sulfamique, biiodate de potassium, métapériodate de potassium, iodure d'ammonium, thiosulfate de baryum, chromate de potassium, thiocyanate de potassium, ferricyanure de potassium, ferrocyanure de potassium, acide benzoïque, hydroxy-8-quinoléine (oxine), acide éthylènediamine tétracétique, sel disodique de l'acide éthylènediamine-tétracétique, acide nitrilo triacétique, thiosulfate de strontium, nitrite de sodium, acide phosphomolybdique, parapériodate de sodium, persulfate de potassium, chlorure d'aluminium, pyrosulfate de potassium, chlorure d'aluminium, pyrosulfate de sodium, alun d'aluminium ammonium, sulfate de fer-II cristallisé, sel de Mohr, alun de fer et d'ammonium.

Séance du 11 juin 1959

M. *Cl. Duval*, Président de la séance, annonce l'entrée à la Société de M. *Pierre Blanquet*, Ingénieur à «Minerais et Métaux» et présenté par MM. *Jean Lecomte* et *Clément Duval*.

Le Président communique le résultat de l'élection du candidat au prix de Chimie Analytique annuel: le lauréat est M. *J. Migeon*, désigné à l'unanimité par le Conseil du Groupe de la Chimie Analytique. M. *Migeon* est ingénieur à l'I. R. S. I. D. et son travail a porté sur: «Le dosage de traces de zinc dans les métaux ferreux».

Le Président fait part de la décision prise lors de la réunion du Comité National de la Chimie de confronter au début de chaque année les programmes des quatre grandes Sociétés de Chimie Analytique afin d'éviter les interférences entre les conférences.

M. *Cl. Duval* présente alors M. *G. Duyckaerts*, Professeur à l'Université de Liège, qui expose: «Les Répercussions des développements nucléaires sur l'analyse chimique». L'exposé porte sur les points essentiels:

1° Indicateurs radioactifs.
2° Analyse par dilution isotopique.
3° Analyse par activation.
4° Analyse radiométrique.
5° Cas des éléments nouveaux.

Après la conférence une réception est offerte aux membres présents par la *Société des Amis de la Maison de la Chimie* dans les salons de la Maison.

Buchbesprechungen

G. Jander und *K. F. Jahr:* **Maßanalyse.** Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. 8., durchgesehene und ergänzte Aufl. (Sammlung Göschen Bd. 221/221a.) Mit 49 Fig., 313 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1959. DM 5,80.

Die neue Auflage des altbewährten Göschenbändchens wurde gegenüber der vorhergehenden an einigen Stellen ergänzt und etwas erweitert. Sie erschien ebenfalls als Doppelband in guter Ausführung. Die Zahl der Literaturzitate wurde auf 95 vermehrt und das Sachregister um 10 Seiten vergrößert. Im dritten Teil wurden im Abschnitt „Konduktometrie" die Methoden der Leitfähigkeitsmessung teilweise neu bearbeitet. Im Abschnitt über die Potentiometrie wurden die Ausführungen über die Glaselektroden ergänzt und durch eine neue Abbildung (Figur 47) erweitert. Dafür wurde die sehr übersichtliche Schaltskizze (Figur 36 der 7. Auflage) über die Verwendung eines Wechselstromgalvanometers durch einen Hinweis auf das von der Firma Metrohm hergestellte Konduktoskop ersetzt. Das dazugehörige Literaturzitat ist leider fehlerhaft, da ohne entsprechende Korrektur aus der vorangegangenen Auflage übernommen. Der im dritten Abschnitt des zweiten Teiles bei den Fällungs- und Komplexbildungsanalysen verwendete Titel des Kapitels XIV „Tüpfelanalysen" ist nicht sehr glücklich gewählt und wäre besser zu vermeiden, da er bei Studierenden niederer Semester zu Fehlmeinungen führen könnte. Die Temperaturkorrektur von Maßlösungen erfolgt zweckmäßig durch Faktornormung und nicht mehr über das Volumen. Auch wäre an Stelle der Titerbestimmung von Säuren mit Soda auf die in der neueren Literatur für diesen Zweck empfohlene Verwendung von Kaliumbijodat hinzuweisen. Die klare und übersichtliche Darstellung des auf kleinsten Raum gedrängten Inhalts zeichnet das vorliegende Schriftwerk auch in seiner Neuauflage aus. Es kann für Lehrer und Studierende aller höheren Schulen wieder bestens empfohlen werden. *H. Ballczo*-Wien

Margherita Marzadro: **Microanalisi quantitativa organica.** Mit einem Vorwort von *Domenico Marotta.* Mit 89 Abb., XXI, 306 S. Neapel: Edizione scientifiche italiane. 1958.

Die Leiterin des mikroanalytischen Laboratoriums am Istituto superiore di sanità in Rom legt hiermit die erste repräsentative Darstellung des Gesamtgebietes der quantitativen organischen Mikroanalyse in italienischer Sprache vor. Sichtlich vom Geist der Grazer Schule beeinflußt, beweist das Buch ein hohes Maß eigener Erfahrung und Urteilsfähigkeit seiner Verfasserin, die es verstanden hat, in knapper Form alles Wesentliche für die praktische

Durchführung der sorgfältig ausgewählten Methoden zu beschreiben und damit ein Laboratoriumsbuch zu bieten, nach dem sich gut arbeiten läßt. Ohne dem Leser die manchmal schwer zu treffende Wahl zwischen den vielen, sich zum Teil nur geringfügig voneinander unterscheidenden Verfahren zuzumuten, hat Dr. *Marzadro* altbewährte Methoden beibehalten und nur solche moderne Methoden in extenso beschrieben, deren Überlegenheit gegenüber bisherigen Verfahren als erwiesen gilt und die für die praktische Anwendung wesentliche Vorteile bieten. Das Prinzip weiterer Methoden oder deren charakteristische Merkmale werden außerdem angeführt.

Einer Einführung in die allgemeine mikroanalytische Arbeitstechnik, in der vor allem die Wägung und sonstige Maßnahmen zur Vorbereitung der Analysensubstanz, aber auch die Durchführung von Titrationen im kleinen Maßstab besprochen werden, folgt der Hauptabschnitt über die Bestimmung der Elemente. Der Reihe nach werden die Methoden zur Bestimmung des Rückstandes, des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, des Sauerstoffs, des Stickstoffs, der Halogene, des Schwefels und des Phosphors besprochen. Ein weiterer Abschnitt enthält die zur Bestimmung einiger funktioneller Gruppen geeigneten Verfahren (Alkoxyl, S-Methyl, N-Methyl, aktiver Wasserstoff, Acetyl und Benzoyl, C-Methyl, Mikrohydrierung). Schließlich werden auch die Schmelzpunktsbestimmung nach *Kofler* und das Rastsche Verfahren der Molekulargewichtsermittlung geschildert. Ein kurzer Anhang ist der Beschreibung des von der Verfasserin geleiteten Mikrolaboratoriums in Rom sowie einer kurzen Anleitung zur rechnerischen Auswertung der Analysen gewidmet.

Es ist zu wünschen, daß das mit klaren und übersichtlichen Abbildungen versehene, drucktechnisch gut ausgestattete Buch weite Verbreitung finde. Es zeigt in eindrucksvoller Form, daß die Pflege der organischen Mikroanalyse bei seiner Verfasserin in guten Händen liegt. Das Erscheinen des Buches ist im Interesse der weiteren Erschließung des italienischen Sprachgebietes für die Belange dieser Arbeitsrichtung wärmstens zu begrüßen.

M. K. Zacherl-Wien

R. Neher: **Chromatographie von Sterinen, Steroiden und verwandten Verbindungen.** VIII, 100 S. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publishing Company. 1958. 16s.

Der Inhalt des vorliegenden Büchleins erschien zuerst als Übersichtsreferat im Journal of Chromatography und später in englischer Übersetzung in den Chromatographic Reviews.

Es umfaßt die Adsorptions- und Verteilungschromatographie der Steroide auf Säulen und geht auch ausführlich auf die papierchromatographischen Trennverfahren ein. Die Angaben sind sichtlich von einem Praktiker zusammengestellt und so ausführlich gehalten, daß eine Nacharbeit ohne Studium der Originalarbeiten möglich ist. Hervorgehoben seien beispielsweise die ausgezeichnete Zusammenstellung von Farbreaktionen und die Diskussion der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und chromatographischem Verhalten. Die Literaturübersicht umfaßt nahezu 400 Zitate und berücksichtigt noch eine Anzahl im Jahr 1958 erschienener Arbeiten.

Das Buch leistet jedem, der sich mit der Chromatographie von Steroiden, aber auch mit der von Terpenen oder ähnlichen Verbindungen beschäftigt, gute Dienste.

H. Michl-Wien

W. Riezler: **Einführung in die Kernphysik.** 6., erweit. Aufl. Mit 130 Abb. im Text, 24 Abb. auf Tafeln, einem Tabellenanhang und einer farbigen Isotopentafel. VIII, 382 S. München: R. Oldenbourg. 1959. DM 31,50, Ln. DM 36,—.

Dieses Buch ist die beste Einführung in die Kernphysik für Nichtspezialisten (nicht nur in der deutschen Literatur), die dem Rezensenten bekannt ist. Die erste Auflage war 1936 erschienen; die Beliebtheit des Buches kommt darin zum Ausdruck, daß nun schon eine sechste Auflage herausgebracht werden mußte. Diese berücksichtigt bereits die neuesten Entwicklungen, beispielsweise die Durchbrechung der Paritätserhaltung bei schwachen Wechselwirkungen, die von *Lee* und *Yang* vermutet und von *Wu* nachgewiesen wurde (1957).

Das Buch wendet sich an alle Naturwissenschafter und ist für Chemiker, für Physiker, die keine Röntgenphysiker sind, für Biologen und Mediziner von großem Wert — besonders natürlich für jene, die mit radioaktiven Strahlen oder Isotopen arbeiten. Die Stärke *Riezlers* liegt in der klaren, einfachen und immer anschaulichen, aber doch exakten Darstellung. Die Verwendung von Mathematik ist auf ein Minimum reduziert; statt dessen liegt das Hauptgewicht auf der Klarlegung der gedanklichen und experimentellen Grundlagen.

Das Buch enthält die folgenden Kapitel: Kernphysik als Wissenschaft, Eigenschaften des Atomkerns, Die Radioaktivität, Kernreaktionen, Der Aufbau der Atomkerne, Teilchenbeschleuniger, Kernreaktoren, Methoden zum Nachweis ionisierender Strahlungen, Anwendungen der Kernphysik. Die Register umfassen 12 Seiten. Der Stoff ist sehr schön gegliedert. Die Ausstattung des Buches und der Druck lassen nichts zu wünschen übrig.

Für eine siebente Auflage gestattet sich der Rezensent einige kleine Anregungen. Die Methode der markierten Atome wurde nicht von *Hevesy* allein, sondern in Gemeinschaft mit *Paneth* erfunden. Zwischen Radiochemie (Chemie radioaktiver Stoffe) und Strahlenchemie (Erforschung der chemischen Wirkungen der Strahlen) sollte klar unterschieden werden (S. 292). *Lise Meitner* und *Otto Frisch* hätten sich Plätze in Text und Register verdient. 5900 Jahre ist nicht der beste Wert für die Halbwertszeit des Radiokohlenstoffes. Die Radiokohlenstoffmethode greift heute schon (auch ohne Isotopenanreicherung) weit über 20000 Jahre hinaus.

Doch das sind minimale Einzelheiten. Man muß dem Verfasser zu seiner Leistung gratulieren, durch die er sich um einen weiten Kreis wirklich verdient gemacht hat. Das Buch ist nicht nur nützlich, sondern seine Lektüre ist auch ein geistiges Vergnügen. *E. Broda*-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52